

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 0 月 1 5 日  
Date of Application:

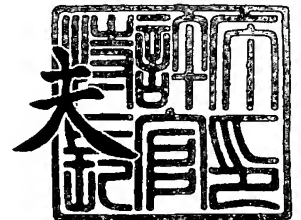
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 5 5 4 4 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 3 5 5 4 4 4 ]

出      願      人                      株式会社デンソー  
Applicant(s):                      株式会社日本自動車部品総合研究所

2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 NZ-83700  
【提出日】 平成15年10月15日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01G 4/12  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内  
    【氏名】 角谷 篤宏  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内  
    【氏名】 進藤 仁志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内  
    【氏名】 安田 悦朗  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内  
    【氏名】 藤井 章  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内  
    【氏名】 山本 孝史  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内  
    【氏名】 長屋 年厚  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内  
    【氏名】 沢口 久美  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内  
    【氏名】 甲斐 亮吏  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004260  
    【氏名又は名称】 株式会社デンソー  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004695  
    【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所  
【代理人】  
    【識別番号】 100079142  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高橋 祥泰  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110700  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岩倉 民芳

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-321395

【出願日】 平成14年11月 5日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105519

【包括委任状番号】 0105510

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

組成中に鉛を含有する誘電セラミック層と、卑金属からなる卑金属電極層とを交互に積層した積層型誘電素子を製造する方法において、

鉛酸化物を含む金属酸化物よりなるセラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する電極印刷工程と、

上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する圧着工程と、

上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱炉内で加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする電極還元工程と、

上記積層体を焼成する焼成工程とを有し、

上記電極還元工程においては、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量が 20 wt % 以下であり、かつ上記卑金属電極層の表面から 5000 Å 以内における、上記セラミック材料から遊離した鉛の量が、30 atomic % 以下となるように上記卑金属電極用ペースト材料を還元することを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

## 【請求項 2】

組成中に鉛を含有する誘電セラミック層と、卑金属からなる卑金属電極層とを交互に積層した積層型誘電素子を製造する方法において、

鉛酸化物を含む金属酸化物よりなるセラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する電極印刷工程と、

上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する圧着工程と、

上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱炉内で加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする電極還元工程と、

上記積層体を焼成する焼成工程とを有し、

上記電極還元工程においては、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量を  $M$  (wt %) (ただし、残存量  $M$  は、薄膜 X 線回折法で定量した値である)、

かつ上記卑金属電極層の表面から 5000 Å 以内における、上記セラミック材料から遊離した鉛の量を  $N$  (atomic %) (ただし、鉛の量  $N$  は、上記卑金属電極層の表面から 5000 Å の範囲を X 線光電子分光法により定量した値である) とすると、

上記  $M$  (wt %) と  $N$  (atomic %) との間には、

$N = C \times M + D$ 、 $0 \leq M < 20$  なる関係が成立する (ただし、 $C$  及び  $D$  は  $M$  及び  $N$  に依存しない値であり、それぞれ  $-1.5 \leq C < -1.0$ 、 $30 \leq D < 36$  の範囲にある。) ことを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、上記電極還元工程における上記雰囲気ガスは、上記卑金属電極用ペースト材料を還元する還元ガスと、酸素又は / 及び酸素を形成するガスよりなる酸化ガスとを含有することを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

## 【請求項 4】

請求項 3 において、上記還元ガスは水素であり、かつ上記酸化ガスは酸素であることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 4 において、上記電極還元工程においては、昇温速度  $200^\circ\text{C}/\text{h}$  以下で加熱を開始し、続いて  $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  の最高保持温度にて  $0.5 \sim 15$  時間保持し、その後炉冷し、 $90^\circ\text{C}$  以下の温度にて上記積層体を上記加熱炉内より取り出し、かつ加熱を開始してから上記加熱炉内より上記積層体を取り出すときまでの上記雰囲気ガス中の酸素の分圧を  $1 \times 10^{-23.9} \sim 1 \times 10^{-22}$  atm にすることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

**【請求項 6】**

請求項 4 又は 5 において、上記電極還元工程における酸素流量  $f_o$  (ml/min) と水素流量  $f_H$  (ml/min) とは、上記雰囲気ガスを構成する各ガスの流量の合計量を全流量  $F$  (ml/min) とするとき、酸素流量  $f_o = A \times$  水素流量  $f_H$  / 全流量  $F - B$  (但し、 $20 \leq A \leq 24$ 、 $12 \leq B \leq 16$ 、 $8 \leq A - B \leq 8.22$ ) の関係を有していることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 6 において、上記電極還元工程で最高温度に保持される際、水素と酸素とが反応して生成する水のモル流量を  $W$ 、残存する余剰の水素のモル流量を  $H$  とすると、両者の値は下記の範囲内にあることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

$$0.0012 \leq H \leq 0.0018 \quad (H: \text{mol/min})$$

$$0.0002 \leq W \leq 0.001 \quad (W: \text{mol/min})$$

**【請求項 8】**

請求項 6 または 7 において、上記電極還元工程で、最高温度に保持される際、保持時間における水素モル流量の積分値  $h$  は、下記の範囲内にあることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

$$29000 \leq h \leq 31000 \quad (h: \text{mol/min})$$

**【請求項 9】**

請求項 1～8 のいずれか 1 項において、上記電極印刷工程においては、上記卑金属電極用ペースト材料を厚み  $2 \sim 14 \mu\text{m}$  にて塗布することを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

**【請求項 10】**

請求項 1～9 のいずれか 1 項において、上記電極還元工程と上記焼成工程とは 1 回の加熱で同時に行うことを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

**【請求項 11】**

誘電セラミック層と、卑金属からなる卑金属電極層とを交互に積層した積層型誘電素子を製造する方法において、

セラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する電極印刷工程と、

上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する圧着工程と、

上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする電極還元工程と、

上記積層体を焼成する焼成工程とを有し、

上記電極還元工程における上記雰囲気ガスは、上記卑金属電極用ペースト材料を還元する還元ガスと、酸素又は／及び酸素を形成するガスよりなる酸化ガスとを含有し、

上記電極還元工程における上記加熱は、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも 1 つの金属との共晶点付近の温度を最高保持温度としておこない、かつ該最高保持温度における上記還元ガスは、上記雰囲気ガス中に 0.2 体積% より多く、3 体積% より少なく含まれることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

**【請求項 12】**

誘電セラミック層と、卑金属からなる卑金属電極層とを交互に積層した積層型誘電素子を製造する方法において、

セラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する電極印刷工程と、

上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する圧着工程と、

上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする電極還元工程と、

上記積層体を焼成する焼成工程とを有し、

上記電極還元工程における上記雰囲気ガスは、上記卑金属電極用ペースト材料を還元する還元ガスと、酸素又は／及び酸素を形成するガスよりなる酸化ガスとを含有し、

上記電極還元工程における上記加熱は、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属との共晶点付近の温度を最高保持温度としておこない、かつ該最高保持温度における上記雰囲気ガス中の上記還元ガスは、 $0.0376\text{ cm/min}$ より多く、 $0.564\text{ cm/min}$ より少ない線密度で流通させることを特徴とする積層誘電素子の製造方法。

【請求項13】

請求項11又は12において、上記電極還元工程と上記焼成工程とは1回の加熱で同時に行うことを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項14】

請求項11～13のいずれか1項において、上記雰囲気ガスは、更に不活性ガスを含有し、かつ上記還元ガスと、上記酸化ガスと、上記不活性ガスとの合計量は、上記雰囲気ガスの99体積%以上であることを特徴とする積層誘電素子の製造方法。

【請求項15】

請求項11～14のいずれか1項において、上記還元ガスは、水素であり、かつ上記酸化ガスは酸素であることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項16】

請求項11～15のいずれか1項において、上記電極還元工程における最高保持温度 $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) は、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属との共晶点を $t_m$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) とするとき、 $t_m - 16 < T < t_m + 14$  の関係を有することを特徴とする積層誘電素子の製造方法。

【請求項17】

請求項11～16のいずれか1項において、上記セラミック材料は、成分元素として鉛を含有していることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項18】

請求項1～17のいずれか1項において、上記卑金属は銅であることを特徴とする積層誘電素子の製造方法。

【請求項19】

請求項1～18のいずれか1項において、上記圧着工程後、積層体に含まれる有機物を除去する脱脂工程を行うことを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項20】

請求項1～19のいずれか1項に記載の製造方法によって作製されることを特徴とする積層型誘電素子。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】積層型誘電素子及びその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、例えば積層型セラミックコンデンサ、積層型圧電アクチュエータ等の積層型誘電素子及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、各種優れた誘電特性を有するPZT系材料等よりなる誘電セラミック層と、銅等の卑金属よりなる卑金属電極層とを交互に積層してなる積層型誘電素子は、コンデンサやアクチュエータ等に広く利用されている。

このような積層型誘電素子を製造する方法は、通常下記のような複数の工程にて行われる。

## 【0003】

まず、PZT等のセラミック材料よりなるグリーンシートを準備し、このグリーンシートにスクリーン印刷等にて金属酸化物よりなる電極ペースト材料を塗布する。続いて、電極ペースト材料が塗布されたグリーンシートを積層して積層体を作製し、さらにこの積層体を脱脂する。

次に、脱脂後の積層体を加熱炉内にて還元条件下で加熱することにより上記電極ペースト材料中の金属酸化物を還元し、導電性を有する金属電極層にする（電極還元工程）。その後、積層体を焼成してセラミック材料を緻密化し、最終的な積層型誘電素子を得る（焼成工程）。

## 【0004】

ところが、上記焼成工程において、上記電極ペースト材料と上記セラミック材料とは、相反する雰囲気条件を要求する。即ち、例えばPZT等のセラミック材料は、酸化物であるため酸化雰囲気にて焼成することが好ましいのに対し、上記ペースト材料は、電極還元工程にて得られた導電性を保持するために還元雰囲気にて焼成を行うことが好ましい。

## 【0005】

したがって、上記焼成工程において、上記セラミック材料を十分に焼成させるために、酸化雰囲気にて焼成を行うと、予め上記電極還元工程において還元された銅等よりなる金属電極層が再び酸化されて導電性が低下してしまうおそれがある。一方、還元雰囲気にて焼成を行うと、上記セラミック材料が還元されてしまい、焼成後の積層体の特性が低下してしまうという問題がある。

## 【0006】

このような問題を解決するために、水素ガスを含む雰囲気中で導電ペーストを還元した後、続く焼成工程においては、酸素分圧を特定の範囲に制御した雰囲気下にて、上記積層体を焼成する方法がある（特許文献1参照）。

## 【0007】

また、焼成温度よりも低い温度で導電ペーストを還元し、続く焼成工程においては、 $N_2-H_2-H_2O-O_2$ 混合ガスを使用し、 $O_2$ 分圧を特定の範囲に制御した雰囲気下にて、上記積層体を焼成する方法が開示されている（特許文献2参照）。

## 【0008】

そしてこのような従来の方法によれば、上記電極還元工程において還元された銅等よりなる金属電極を、上記焼成工程においてもほとんど酸化させることなくセラミック材料を緻密化させることができる。

## 【0009】

【特許文献1】特開平5-82387号公報

【特許文献2】特公平7-34417号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】



## 【0010】

しかしながら、上記電極還元工程においては、化学平衡論的な還元反応と反応速度論的な還元反応の二つが共存しているため、上記従来の方法では充分とはいえない。

例えばCu酸化物を含有してなる導電ペーストと、PZT系材料よりなるセラミック材料とを用いて作製する場合を考えると、上記電極還元工程においては、化学平衡論的なCu酸化物の還元反応 ( $2\text{Cu}_x\text{O} \rightleftharpoons 2x\text{Cu} + \text{O}_2$ ) と、水素ガスによる反応速度論的なCu酸化物の還元反応 ( $\text{Cu}_x\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow x\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ) とが共存する。

## 【0011】

そして、上記2つの反応のうち上記反応速度論的な反応によれば、水素ガス濃度又は量が少ないときにはCu酸化物が還元されずに導電ペースト中に残留してしまう。逆に、多いときにはCu酸化物は還元されるがセラミック材料中のPZTをも還元してしまい、組成中のPb等が遊離するという不具合を発生する。

## 【0012】

上記のように、Cu酸化物が還元されず残存してしまった場合には、上記焼成工程中に、残存しているCu酸化物のCu<sub>2</sub>OがPZT等のセラミック材料中にわずかに残存するPbO等と反応して液相の共晶物質を形成し、この液相がセラミック材料中に拡散してしまう。その結果、焼成後の絶縁抵抗が低下するという問題が発生する。さらに、液相が生じた箇所は周囲に比べて収縮が起こりやすいため、焼成中にデラミネーションが発生するという問題を生じる。

## 【0013】

一方、PZTを還元して組成中のPbが遊離してしまった場合には、遊離したPbと電極還元工程の還元によって生じたCuとが、これらの共晶点である327℃以上で、液相の共晶物質を形成してしまうおそれがある。そのため、高温の加熱処理を行う上記焼成工程中に、金属電極が溶融してしまうおそれがある。また、上述のように、液相が形成された箇所は周囲よりも収縮が起こりやすくなっているため、焼成工程中にデラミネーションが発生するという問題がある。

そして、このようなデラミネーションの発生は、ヤング率及び絶縁抵抗等の積層誘電体素子の重要な特性を低下させてしまう。

## 【0014】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、デラミネーションがなく、高品質な積層型誘電素子及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

第1の発明は、組成中に鉛を含有する誘電セラミック層と、卑金属からなる卑金属電極層とを交互に積層した積層型誘電素子を製造する方法において、

鉛酸化物を含む金属酸化物よりなるセラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する電極印刷工程と、

上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する圧着工程と、

上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱炉内で加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする電極還元工程と、

上記積層体を焼成する焼成工程とを有し、

上記電極還元工程においては、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量が20wt%以下であり、かつ上記卑金属電極層の表面から5000Å以内における、上記セラミック材料から遊離した鉛の量が、30atomic%以下となるように上記卑金属電極用ペースト材料を還元することを特徴とする積層型誘電素子の製造方法にある（請求項1）。

## 【0016】

上記第1の発明においては、上記焼成工程中に発生するデラミネーションの原因の1つ

が、焼成工程の前に行う上記電極還元工程にあることに注目し、電極還元工程における上記卑金属電極用ペースト材料の還元を上記のような特定の条件で行っている。

#### 【0017】

具体的には、上記電極還元工程にて、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量が20wt%以下で、かつ上記卑金属電極層の表面から5000Å以内における、上記セラミック材料から遊離した鉛の量が、30atomic%以下となるように上記卑金属電極用ペースト材料を還元する。

#### 【0018】

上記電極還元工程における卑金属酸化物の残存量を20wt%以下にすることにより、残存している卑金属酸化物がセラミック材料中の、鉛酸化物を含有する金属酸化物と反応して液相の共晶物質を形成することを防止することができる。そのため、この液相がセラミック材料中に拡散し、焼成後の絶縁抵抗を低下させることもおこりにくくなる。また、デラミネーションの発生も防止できる。

#### 【0019】

また、上記卑金属電極層表面から5000Å以内における、セラミック材料から遊離した鉛の量を30atomic%以下という少ない量に抑えることにより、セラミック材料から遊離した鉛と上記卑金属電極層中に含まれる卑金属とが、上記焼成工程中に反応して、上記卑金属電極層を熔融させてしまうという不具合を防止することができる。

#### 【0020】

ここで、上記電極還元工程における上記卑金属酸化物の残存量を20wt%以下としている。

上記卑金属酸化物の残存量が20wt%を超える場合には、残存した卑金属酸化物が上記セラミック材料中に含まれる、鉛酸化物を含有する金属酸化物と反応し、液相の共晶物質を形成してしまうおそれがある。その結果、焼成工程後の上記積層体の絶縁抵抗が低下し、また、デラミネーションが発生するおそれがある。

#### 【0021】

また、上記卑金属電極層の表面から5000Å以内における、上記セラミック材料から遊離する鉛の量を30atomic%以下となるようにしている。

上記範囲内におけるセラミック材料から遊離する鉛の量が30atomic%を超える場合には、遊離した鉛と上記卑金属電極層中の卑金属とが反応し、卑金属電極層が熔融してしまうおそれがある。そのため、卑金属電極層の導電性が損なわれるとともに、液相の形成によりデラミネーションが発生するおそれがある。

#### 【0022】

このように、本発明によれば、デラミネーションがなく、高品質な積層型誘電素子の製造方法を提供することができる。

#### 【0023】

第2の発明は、組成中に鉛を含有する誘電セラミック層と、卑金属からなる卑金属電極層とを交互に積層した積層型誘電素子を製造する方法において、

鉛酸化物を含む金属酸化物よりなるセラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する電極印刷工程と、

上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する圧着工程と、

上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱炉内で加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする電極還元工程と、

上記積層体を焼成する焼成工程とを有し、

上記電極還元工程においては、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量をM(wt%) (ただし、残存量Mは、薄膜X線回折法で定量した値である)、

かつ上記卑金属電極層の表面から5000Å以内における、上記セラミック材料から遊離した鉛の量をN(atomic%) (ただし、鉛の量Nは、上記卑金属電極層の表面か

ら 5000 Å の範囲を X 線光電子分光法により定量した値である) とすると、

上記 M (wt %) と N (atomic %) との間には、

$N = C \times M + D$ 、 $0 \leq M < 20$  なる関係が成立する (ただし、C 及び D は M 及び N に依存しない値であり、それぞれ  $-1.5 \leq C < -1.0$ 、 $30 \leq D < 36$  の範囲にある) ことを特徴とする積層型誘電素子の製造方法にある (請求項 1)。

#### 【0024】

上記第 1 の発明においては、上記焼成工程中に発生するデラミネーションの原因の 1 つが、焼成工程の前に行う上記電極還元工程にあることに注目し、電極還元工程における上記卑金属電極用ペースト材料の還元を上記のような特定の条件で行っている。

#### 【0025】

具体的には、上記電極還元工程にて、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量 N が 20 wt % 未満で、かつ上記卑金属電極層の表面から 5000 Å 以内における、上記セラミック材料から遊離した鉛の量 M が、 $C \times N + D$  に等しくなるように上記卑金属電極用ペースト材料を還元する。ここに C は  $-1.5 \leq C < -1.0$ 、D は  $30 \leq D < 36$  の範囲内の適当な値をとる。

更に、上記残存量 N は、薄膜 X 線回折法にて定量した値であり、上記鉛の量 M は、X 線光電子分光法にて定量した値である。薄膜 X 線回折法に用いる測定器具として、(株) 島津製作所製 XRD 6100 等を使用することができる。また、X 線光電子分光法に用いる測定器具として、VG システムズジャパン (株) 製の測定器を使用することができる。

#### 【0026】

上記電極還元工程における卑金属酸化物の残存量を 20 wt % 未満にすることにより、残存している卑金属酸化物がセラミック材料中の、鉛酸化物を含有する金属酸化物と反応して液相の共晶物質を形成することを防止することができる。そのため、この液相がセラミック材料中に拡散し、焼成後の絶縁抵抗を低下させることもおこりにくくなる。また、デラミネーションの発生も防止できる。

#### 【0027】

また、上記卑金属電極層表面から 5000 Å 以内におけるセラミック材料から遊離した鉛の量 M は  $C \times N + D$  (atomic %) と等しい、少ない量に抑えることにより、セラミック材料から遊離した鉛と上記卑金属電極層中に含まれる卑金属とが、上記焼成工程中に反応して、上記卑金属電極層を溶融させてしまうという不具合を防止することができる。

#### 【0028】

ここで、上記電極還元工程における上記卑金属酸化物の残存量を 20 wt % 未満としている。

上記卑金属酸化物の残存量が 20 wt % 以上である場合には、残存した卑金属酸化物が上記セラミック材料中に含まれる、鉛酸化物を含有する金属酸化物と反応し、液相の共晶物質を形成してしまうおそれがある。その結果、焼成工程後の上記積層体の絶縁抵抗が低下し、また、デラミネーションが発生するおそれがある。

#### 【0029】

また、上記卑金属電極層の表面から 5000 Å 以内における、上記セラミック材料から遊離する鉛の量 M を  $C \times N + D$  (atomic %) と等しくし、 $-1.5 \leq C < -1.0$ 、 $30 \leq D < 36$  としている。

上記範囲内におけるセラミック材料から遊離する鉛の量が  $C \times N + D$  (atomic %) と等しくなくなった場合は、遊離した鉛と上記卑金属電極層中の卑金属とが反応し、卑金属電極層が溶融してしまうおそれがある。そのため、卑金属電極層の導電性が損なわれるとともに、液相の形成によりデラミネーションが発生するおそれがある。

#### 【0030】

このように、本発明によれば、デラミネーションがなく、高品質な積層型誘電素子の製造方法を提供することができる。

#### 【0031】

第3の発明は、誘電セラミック層と、卑金属からなる卑金属電極層とを交互に積層した積層型誘電素子を製造する方法において、

セラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する電極印刷工程と、

上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する圧着工程と、

上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする電極還元工程と、

上記積層体を焼成する焼成工程とを有し、

上記電極還元工程における上記雰囲気ガスは、上記卑金属電極用ペースト材料を還元する還元ガスと、酸素又は／及び酸素を形成するガスよりなる酸化ガスとを含有し、

上記電極還元工程における上記加熱は、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属との共晶点付近の温度を最高保持温度としておこない、かつ該最高保持温度における上記還元ガスは、上記雰囲気ガス中に0.2体積%より多く、3体積%より少なく含まれることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法にある（請求項11）。

#### 【0032】

本発明において最も注目すべき点は、上記電極還元工程において、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属との共晶点付近の温度を最高保持温度として加熱をおこない、かつ該最高保持温度における上記還元ガスは、上記雰囲気ガス中に0.2体積%より多く、3体積%より少なく含まれるように設定することにある。

#### 【0033】

上記電極還元工程においては、上記雰囲気ガスの流通下にて、例えば一定の昇温速度にて上記積層体を加熱していく。そして、ある一定の温度（最高保持温度）に達したとき、この温度を保持し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元させる。

本発明においては、上記最高保持温度を、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属との共晶点付近に設定している。そして、上記還元ガスの雰囲気ガス中での含有量を上記範囲に規定する。

#### 【0034】

このような2つの要件を同時に具備することによって、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属とが反応して、上記のような液相（共晶物質）を形成することがほとんどない。そのため、デラミネーションの発生を防止することができる。

さらに、上記範囲に上記還元ガスを制御することにより、上記電極還元工程において、上記卑金属電極用ペースト材料を十分に還元することができ、かつその一方で、上記セラミック材料をも還元してしまうことを防止することができる。そのため、共晶物質を形成して誘電セラミック層の性質を劣化させることもほとんどない。それ故、ヤング率及び絶縁抵抗等の特性に優れた積層誘電体素子を製造することができる。

#### 【0035】

ここで、上記最高保持温度における上記還元ガスは、上記雰囲気ガス中に0.2体積%より多く、3体積%より少なく含まれている。

上記還元ガスが0.2体積%以下の場合には、上記卑金属電極用ペースト材料は十分に還元されず、導電性のある卑金属電極層を形成することができないおそれがある。また、卑金属電極用ペースト材料中に卑金属酸化物が残留し、この卑金属酸化物がセラミック材料中の金属酸化物と共晶物質を形成してしまうおそれがある。

#### 【0036】

一方、3体積%以上の場合には、上記セラミック材料中の金属酸化物をも還元してしまう、誘電性及び圧電性が損なわれるおそれがある。さらに、このようにセラミック材料中

の金属酸化物が還元されて金属が遊離すると、遊離した金属と上記卑金属電極層中の金属とが共晶反応により、卑金属電極層が低温にて溶解し、島状の電極となってしまうおそれがある。

#### 【0037】

第4の発明は、誘電セラミック層と、卑金属からなる卑金属電極層とを交互に積層した積層型誘電素子を製造する方法において、

セラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する電極印刷工程と、

上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する圧着工程と、

上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする電極還元工程と、

上記積層体を焼成する焼成工程とを有し、

上記電極還元工程における上記雰囲気ガスは、上記卑金属電極用ペースト材料を還元する還元ガスと、酸素又は／及び酸素を形成するガスよりなる酸化ガスとを含有し、

上記電極還元工程における上記加熱は、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属との共晶点付近の温度を最高保持温度としておこない、かつ該最高保持温度における上記雰囲気ガス中の上記還元ガスは、 $0.0376\text{ cm/min}$ より多く、 $0.564\text{ cm/min}$ より少ない線密度で流通させることを特徴とする積層誘電素子の製造方法にある（請求項12）。

#### 【0038】

上記第4の発明においては、上記電極還元工程における最高保持温度を上記共晶点付近の温度に設定したうえで、上記雰囲気ガス中の上記還元ガスを、 $0.0376\text{ cm/min}$ より多く、 $0.564\text{ cm/min}$ より少ない線密度で流通させるように設定している。

この2つの要件を同時に具備するように制御することにより、上記電極還元工程において、上記卑金属電極用ペースト材料を十分に還元させ、かつその一方で、上記セラミック材料をも還元してしまうことを防止することができる。そのため、共晶物質を形成して誘電セラミック層の性質を劣化させることもほとんどない。

そのため、ヤング率及び絶縁抵抗等の特性に優れた積層誘電体素子を製造することができる。

#### 【0039】

ここで、上記雰囲気ガス中の上記還元ガスは、 $0.0376\text{ cm/min}$ より多く、 $0.564\text{ cm/min}$ より少ない線密度で流通させる。

上記線密度が $0.0376\text{ cm/min}$ 以下の場合には、上記電極還元工程において、卑金属電極用ペースト材料が十分に還元されず、卑金属酸化物が残存してしまうおそれがある。また、このときには、残存した卑金属酸化物と、セラミック材料中に含まれる金属酸化物とが共晶物質を形成し、誘電セラミック層の圧電特性が低下するおそれがある。

#### 【0040】

一方、 $0.564\text{ cm/min}$ 以上の場合には、上記電極還元工程において、卑金属電極用ペースト材料のみならず、セラミック材料中の金属酸化物までが還元されてしまい、誘電セラミック層の特性が低下するおそれがある。また、セラミック材料中の金属酸化物が還元されて生じる金属と、卑金属電極用ペースト材料中が還元されて生じる卑金属とが反応して液相の共晶物質を形成し、デラミネーションを引き起こすおそれがある。

#### 【0041】

また、第4の発明においては、上記積層体が比較的大きなものであっても、その大きさにほとんど依存することなく、内部の卑金属電極用ペースト材料をも十分に還元することができる。

#### 【0042】

即ち、一般に、上記積層体の大きさが大きくなればなる程、該積層体内部の卑金属電極用ペースト材料は還元されにくくなる。このように大きな積層体の場合には、積層体の内部の上記卑金属電極用ペースト材料まで十分に還元しようとする、流動性の良い雰囲気ガスにさらされる積層体の外周部がより還元され易くなり、外周部のセラミック材料が還元されてしまうおそれがある。

#### 【0043】

また、一般に上記積層体の近傍を雰囲気ガスが通過するときの反応量は、雰囲気ガスの流速の影響を受ける。即ち、雰囲気ガスの流速が大きいときには系全体の反応は遅れ、雰囲気ガスの流速が小さければ系全体の反応は速くなる。特に、例えば加熱炉内で上記雰囲気ガスを加熱炉の下方部から流動させる場合には、雰囲気ガスの流速が大きくなると対流圏が形成され、雰囲気ガスの流動性が比較的低下する部分が発生する。この対流圏の大きさも、雰囲気ガスの流速に依存し、雰囲気ガスの流速が大きくなると比較的広範囲になる。

#### 【0044】

上記第4の発明においては、上記還元ガスを上記特定の範囲の線密度で流通させている。そのため、比較的大きな積層体であっても、上記セラミック層の還元を抑制しながら、十分に卑金属電極用ペースト材料を還元することができるのである。

#### 【0045】

第5の発明は、上記第1～第4の発明の製造方法によって作製されることを特徴とする積層型誘電素子にある（請求項20）。

#### 【0046】

第5の発明の積層型誘電素子は、上記第1の発明（請求項1）、上記第2発明（請求項2）、上記第3発明（請求項11）、又は上記第4の発明（請求項12）の製造方法によって作製されている。

そのため、上記積層型誘電素子は、上記誘電セラミック層と上記卑金属電極層との間にデラミネーションがほとんどなく、ヤング率や絶縁抵抗が高く高品質である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0047】

まず、上記第1の発明（請求項1）についての好ましい実施の形態について説明する。

上記第1の発明において、上記セラミック材料としては、PZT系材料が好ましい。

この場合には、PZT系材料が有する優れた圧電及び誘電特性を利用して、高性能の積層型セラミックコンデンサ及び積層型圧電アクチュエータ等に利用できる積層型誘電素子を作製することができる。

#### 【0048】

次に、上記電極還元工程における上記雰囲気ガスは、上記卑金属電極用ペースト材料を還元する還元ガスと、酸素又は／及び酸素を形成するガスよりなる酸化ガスとを含有することが好ましい（請求項3）。

この場合には、上記電極還元工程において、上記還元ガスの還元力が酸化ガスにより適度に抑制され、上記卑金属電極用ペースト材料を十分に還元することができ、その一方で、上記セラミック材料中の金属酸化物が還元されることを防止することができる。

#### 【0049】

一般に、セラミック材料は、卑金属電極ペーストよりも還元されにくい。そのため、上記のように、電極還元工程の際に、還元ガスと酸化ガスとの2つのガスを雰囲気ガスとして用いて還元ガスの還元力を制御することにより、上記卑金属電極用ペースト材料を優先的に還元することができるのである。

#### 【0050】

また、上記還元ガスとしては、例えば水素、一酸化炭素、アンモニア、ヒドラジン等を用いることができる。

また、上記酸化ガスとしては、例えば酸素、水等を用いることができる。

#### 【0051】

次に、上記還元ガスは水素であり、かつ上記酸化ガスは酸素であることが好ましい（請求項4）。

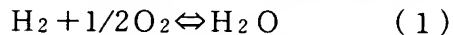
この場合には、上記の還元ガスと酸化ガスとの両者を含有することによる効果をより効果的に得ることができる。

#### 【0052】

次に、上記電極還元工程においては、昇温速度  $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$  以下で加熱を開始し、続いて  $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$  の最高保持温度にて  $0.5\sim 1.5$  時間保持し、その後炉冷し、 $90^{\circ}\text{C}$  以下の温度にて上記積層体を上記加熱炉内より取り出し、かつ加熱を開始してから上記加熱炉内より上記積層体を取り出すときまでの上記雰囲気ガス中の酸素の分圧を  $1\times 10^{-23.9}\sim 1\times 10^{-22}\text{atm}$  にすることが好ましい（請求項5）。

#### 【0053】

この場合には、上記酸化ガスとしての酸素と上記還元ガスとしての水素とが、上記加熱炉内にて、下の式（1）で表される平行雰囲気に達する。



そのため、安定した酸素分圧を実現できる。それ故、上記電極還元工程において、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量が  $20\text{wt}\%$  以下であり、かつ上記卑金属電極層の表面から  $5000\text{\AA}$  以内における、上記セラミック材料から遊離した鉛の量を  $30\text{atomic}\%$  以下とすることが容易になる。

#### 【0054】

また、上記の式（1）からわかるように、上記加熱炉内には水蒸気が発生する。そのため、例えば PZT 系材料等のように、上記セラミック材料として鉛を含有するものを用いる場合には、セラミック材料中に酸化物として存在している鉛等が過剰に金属化することを抑制することができる。

なお、上記炉冷とは、加熱を停止した後も処理材を炉内に保持し、その処理材を自然放冷よりも緩やかに徐冷することである。

#### 【0055】

上記雰囲気ガス中の酸素の分圧が  $1\times 10^{-22}\text{atm}$  を超える場合には、雰囲気中の酸素分圧が高いため、上記卑金属酸化物が十分に還元できず、焼成時に未還元の卑金属酸化物が誘電セラミック層に拡散するおそれがある。

一方、 $1\times 10^{-23.9}\text{atm}$  未満の場合には、上記卑金属電極用ペースト材料中の卑金属酸化物が還元されると同時に、上記セラミック材料中の鉛を含む金属酸化物までもが還元され、過剰の鉛が遊離するおそれがある。この遊離した鉛は、上記卑金属電極層中の例えば銅等の卑金属と反応し、卑金属電極層を溶融させるおそれがある。

#### 【0056】

また、上記昇温速度が  $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$  を超える場合には、上記電極還元工程中に上記積層体が熱衝撃でわれるおそれがある。

#### 【0057】

また、上記最高保持温度が、 $300^{\circ}\text{C}$  未満の場合には、上記卑金属電極用ペースト材料を十分に還元することができず、大量の卑金属酸化物が残留してしまうおそれがある。

一方、 $400^{\circ}\text{C}$  を超える場合には、セラミック材料から遊離した鉛と卑金属電極層の金属とが反応して卑金属電極層を溶融してしまうおそれがある。

#### 【0058】

また、上記最高保持温度の保持時間が  $0.5$  時間未満の場合には、上記卑金属電極用ペースト材料を十分に還元できないおそれがある。

一方、 $1.5$  時間を超える場合には、上記電極還元工程中にセラミック材料が還元され、セラミック材料が有する圧電性及び誘電性などの性質が損なわれてしまうおそれがある。

#### 【0059】

また、上記積層体を取り出す温度が  $90^{\circ}\text{C}$  を超える場合には、上記電極還元工程において還元された上記卑金属電極層が、その大気に接触する露出部で、大気中の酸素により酸化されてしまうおそれがある。



## 【0060】

次に、上記電極還元工程における酸素流量  $f_o$  (ml/min) と水素流量  $f_H$  (ml/min) とは、上記雰囲気ガスを構成する各ガスの流量の合計量を全流量  $F$  (ml/min) とするとき、酸素流量  $f_o = A \times \text{水素流量 } f_H / \text{全流量 } F - B$  (但し、 $20 \leq A \leq 24$ 、 $12 \leq B \leq 16$ 、 $8 \leq A - B \leq 8.22$ ) の関係を有していることが好ましい (請求項 6)。

この場合には、上記電極還元工程において、上記セラミック材料が過剰に還元されることを防止することができると共に、その一方で、上記卑金属電極用ペースト材料を十分に還元させることができる。

## 【0061】

即ち、この場合には、上記電極還元工程において、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量が 20 wt % 以下で、かつ上記卑金属電極層の表面から 5000 Å 以内における、上記セラミック材料から遊離する鉛の量を、30 atomic % 以下とすることが容易になる。

## 【0062】

上記酸素流量  $f_o$  が、上記の範囲を超えて酸素過剰になった場合には、上記卑金属電極用ペーストの還元が不十分となり、非金属酸化物が残留する。そして、上記焼成工程の際に、残留した非金属酸化物がセラミック材料中に拡散してしまうおそれがある。一方、上記酸素流量  $f_o$  が上記の範囲よりも小さくなり酸素不足になった場合には、上記セラミック材料中の金属酸化物までもが還元されてしまうおそれがある。

## 【0063】

次に、上記電極還元工程で最高温度に保持される際、水素と酸素とが反応して生成する水のモル流量を  $W$ 、残存する余剰の水素のモル流量を  $H$  とすると、両者の値は下記の範囲内にあることが好ましい (請求項 7)。

$$0.0012 \leq H \leq 0.0018 \quad (H: \text{mol/min})$$

$$0.0002 \leq W \leq 0.001 \quad (W: \text{mol/min})$$

これにより、鉛酸化物を含む誘電材料を用いた積層体が、水素により還元されて鉛を析出する現象を最小限に抑制でき、かつ卑金属電極層中の卑金属酸化物を還元することができる。

仮に  $H$  が 0.0012 未満である場合は、卑金属電極層中の卑金属酸化物を還元に要する時間が長くなるという問題が生じるおそれがあり、 $H$  が 0.0018 より大である場合は、誘電材料が水素により還元されて鉛を析出する量が多くなり、焼成中に卑金属電極層と反応して電極層を形成できなくなるという問題が生じるおそれがある。

## 【0064】

次に、上記電極還元工程で、最高温度に保持される際、保持時間における水素モル流量の積分値  $h$  は、下記の範囲内にあることが好ましい (請求項 8)。

$$29000 \leq h \leq 31000 \quad (h: \text{mol/min})$$

これにより、鉛酸化物を含む誘電材料を用いた積層体の卑金属電極層が焼成中に卑金属電極層と反応することなく、かつ卑金属電極層中の卑金属酸化物が残存量を最低限として焼成中に卑金属酸化物が誘電材料と反応する量を最小限とすることが可能になる。

仮に  $h$  が、29000 未満である場合は、卑金属電極層中に未還元 of 卑金属酸化物が 20 wt % 以上残存するという問題が生じるおそれがある。

$h$  が 31000 より大である場合は、誘電材料より誘電材料が水素により還元されて鉛を析出する量が卑金属電極層の表面から 5000 Å 以内における鉛量が 30 atomic % を超え焼成中に卑金属電極層と反応して電極層を形成できなくなるおそれがある。

## 【0065】

次に、上記電極印刷工程においては、上記卑金属電極用ペースト材料を厚み 2 ~ 14  $\mu\text{m}$  にて塗布することが好ましい (請求項 9)。

この場合には、上記電極還元工程において、十分に上記卑金属電極用ペースト材料を還元することができると共に、十分な導電性を有する卑金属電極層を作製することができる



。また、この場合には、上記電極還元工程を行うときに、上記セラミック材料をほとんど還元させることなく、その一方で、上記卑金属電極用ペースト材料は、十分に還元させることができる。

【0066】

上記卑金属電極用ペースト材料の厚みが $2\mu\text{m}$ 未満の場合には、上記電極還元工程又は上記焼成工程中に、卑金属電極層がとぎれやすくなるおそれがある。

一方、 $14\mu\text{m}$ を超える場合には、上記電極還元工程において、上記卑金属電極用ペースト材料が還元されにくくなり、残留した卑金属酸化物がセラミック材料中の金属酸化物と液相を形成し、デラミネーションを発生してしまうおそれがある。

【0067】

次に、上記電極還元工程と上記焼成工程とは1回の加熱で同時に行うことができる（請求項10）。

この場合には、製造工程が簡便化し、上記積層型誘電素子を簡単に製造することができる。

【0068】

次に、上記第3又は第4の発明についての好ましい実施の形態について説明する。

上記第3又は第4の発明において、上記還元ガスとしては、例えば水素、一酸化炭素、アンモニア、ヒドラジン等を用いることができる。

また、上記酸素を形成するガスとしては、例えば酸素、水等を用いることができる。

【0069】

また、上記電極還元工程と上記焼成工程とは1回の加熱で同時に行うことができる（請求項13）。

この場合には、上記積層型誘電素子の製造工程が簡便化し、上記積層型誘電素子を簡単に製造することができる。

【0070】

上記第3の発明においては、上記のように上記雰囲気ガス中に酸化ガス及び還元ガスを含有し、かつ還元ガスの濃度を上記の範囲に制御している。また、上記第4の発明においては、還元ガスの線密度を上記の範囲に制御している。

そのため、上記第3及び第4の発明においては、上記電極還元工程と上記焼成工程とを1回の加熱で同時に行っても、セラミック材料をほとんど還元することなく、上記卑金属電極用ペースト材料を優先的に還元することが可能となる。セラミック材料は、一般に卑金属電極ペースト材料よりも還元されにくいからである。

【0071】

次に、上記雰囲気ガスは、更に不活性ガスを含有し、かつ上記還元ガスと、上記酸化ガスと、上記不活性ガスとの合計量は、上記雰囲気ガスの99体積%以上であることが好ましい（請求項14）。

この場合には、上記還元ガス、酸化ガス、不活性ガス以外の不純物ガスを1体積%未満に抑えることができ、この不純物ガスに含まれる酸化ガスや還元ガスの増加という不具合を防止することができる。即ち、例えば不純物ガスに酸化ガスや還元ガスが含まれている場合、酸化ガスや還元ガスの合計量が加法的に増加することを防止することができる。

上記不活性ガスとしては、例えばAr、Ne、N<sub>2</sub>、He等がある。

【0072】

次に、上記還元ガスは、水素であり、かつ上記酸化ガスは酸素であることが好ましい（請求項15）。

この場合には、上述した発明の効果をより効果的に得ることができる。

【0073】

次に、上記電極還元工程における最高保持温度 $T$ （℃）は、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属との共晶点を $t_m$ （℃）とするとき、 $t_m - 16 < T < t_m + 14$ の関係を有することが好ましい（請求項16）。

**【0074】**

上記最高保持温度  $T$  (°C) が  $t_m - 16$  (°C) 以下の場合には、上記卑金属電極用ペースト材料を十分に還元することができず、十分な導電性を有する卑金属電極層を形成することができないおそれがある。

一方、上記最高保持温度  $T$  (°C) が  $t_m + 14$  (°C) 以上の場合には、上記電極還元工程の際に、セラミック材料の一部が還元されて該セラミック材料から遊離する金属と、上記卑金属電極用ペースト材料が還元されて生じる卑金属とが反応し、上記卑金属電極層を溶解してしまうおそれがある。

**【0075】**

また、上記セラミック材料は、成分元素として鉛を含有していることが好ましい（請求項17）。

この場合には、鉛を含有する誘電セラミック層が形成され、該鉛を含有する誘電セラミック層の優れた誘電特性を利用することができる。

このような誘電セラミック層としては、PZT系材料が好ましい。

この場合には、PZT系材料が有する優れた圧電及び誘電特性を利用して、高性能の積層型セラミックコンデンサ及び積層型圧電アクチュエータ等に利用できる積層型誘電素子を作製することができる。

**【0076】**

次に、上記第1～第4の発明のすべてにおいて、上記卑金属は銅であることが好ましい（請求項18）。

この場合には、導電性に優れた上記卑金属電極層を安価に作製できると共に、上述した発明の効果をより顕著にすることができる。

**【0077】**

次に、上記第1～第4の発明のすべてにおいて、上記圧着工程後、積層体に含まれる有機物を除去する脱脂工程を行うことが好ましい（請求項19）。

これにより、有機物を除去し、電極還元及び還元焼成を可能にすることができる。

**【実施例】****【0078】****（実施例1）**

次に、第1の発明の実施例にかかる、積層型誘電素子の製造方法につき、図1～図9を用いて説明する。

本例においては、図1に示すごとく、誘電セラミック層12と、卑金属からなる卑金属電極層13とを交互に積層した積層型誘電素子1を製造する。

そして、本例の製造方法は、後述するごとく、電極印刷工程と、圧着工程と、脱脂工程と、電極還元工程と、焼成工程とを有する。

**【0079】**

上記電極印刷工程は、鉛酸化物を含む金属酸化物よりなるセラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する工程である。

また、上記圧着工程は、上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する工程である。

また、脱脂工程は、上記積層体を脱脂する工程である。

**【0080】**

上記電極還元工程は、上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱炉内で加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする工程である。

また、上記焼成工程は、上記積層体を焼成する工程である。

**【0081】**

そして、本例の上記電極還元工程においては、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量が20wt%以下であり、かつ上記卑金属電極層の表面から5000Å以内における、上記セラミック材料から遊離した金属の量が、30atomic%以下となる

ように上記卑金属電極用ペースト材料を還元する。

#### 【0082】

以下、本例の製造方法につき、詳細に説明する。

まず、以下のようにしてセラミック材料を作製する。

酸化鉛と酸化タングステンとをそれぞれ 83.5 mol % と 16.5 mol % ずつ秤量し乾式混合した後、500℃にて2時間焼成することにより、酸化鉛と酸化タングステンの一部を反応させた助剤酸化物粉（化学式： $\text{Pb}_{0.835}\text{W}_{0.165}\text{O}_{1.33}$ ）を作製した。次に、この助剤酸化物粉を媒体攪拌ミルにより微粒化し乾燥して反応性を高めた。

#### 【0083】

一方、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ の各金属酸化物を混合し、これらを乾式混合した後、890℃にて7時間焼成することにより、誘電体仮焼成粉を作製した。

#### 【0084】

次に、この誘電体仮焼成粉 4.7 kg に対して、水 5.5 L 添加し、さらに分散剤としての D134（第一工業製薬株式会社製）を上記誘電体仮焼成粉に対して 5 wt % の割合で添加し、1時間混合して誘電体仮焼成粉の粉碎用スラリーを作製した。

#### 【0085】

この粉碎用スラリーを媒体攪拌ミルにて8時間粉碎してメジアン径を 0.2 μm 以下とした。さらにこの粉碎用スラリーをスプレードライヤにて220℃で乾燥して誘電体仮焼成粉の粉碎粉を得た。この粉碎分には分散剤が残るため、この粉碎分をさらに650℃で5時間熱処理することにより、分散剤を脱脂し、誘電体仮焼成粉を得た。

#### 【0086】

次に、誘電体仮焼成粉 700 g に、上記のようにして予め準備した助剤酸化物 3.5 g を添加して原料粉を作製し、さらにこの原料粉に対し、溶剤としてエタノールを 16 wt %、2-ブタノールを 16 wt %、酢酸イソアミルを 16 wt %、また分散剤としてのソルビタントリオレート 0.6 wt %、可塑剤としての BBP（ベンジルブチルフタレート、和光純薬工業株式会社製）を 5 wt %、さらにバインダとしての PVB（ポリビニルブチラル 電気化学工業株式会社製）を 7.5 wt % 添加して72時間ボールミルで混合し、誘電セラミック材料のスラリーを得た。

#### 【0087】

次に、上記セラミック材料のスラリーをドクターブレード法によりブレード間隔 125 μm でシート状に成形した。その後、80℃にて乾燥した後、シートカッターにて100 mm × 150 mm に切断し、セラミックグリーンシートとした。

#### 【0088】

次に、上記電極印刷工程及び圧着工程につき図2及び図3を用いて説明する。

まず、以下のようにして卑金属電極用ペースト材料を作製する。

上記卑金属電極用ペースト材料の作製にあたっては、まず上記卑金属電極用ペースト材料の固形分を準備する。固形分の組成としては、上記卑金属酸化物としての CuO 粉（比表面積 10～15 m<sup>2</sup>/g、高純度化学社製）が 28 wt %、Cu 粉（平均粒子径 0.5 μm 以下、三菱マテリアル株式会社製）が 56.6 wt %、及び上記誘電体仮焼成粉と同じ組成であり粒子径 20 μm 以下に造粒してなる共粉が 15 wt % である。

#### 【0089】

次に、バインダとしてのセルロール 5.5～15 wt % と、分散剤として的高级脂肪酸 0.7～2 wt % と、残りの成分として溶剤であるフタルカルビトールとを、これらの合計が 22 wt % となるように、上記固形分 78 wt % に対して添加し、遠心力攪拌脱泡装置により混合して卑金属電極用ペースト材料を作製した。

#### 【0090】

次に、図2に示すごとく、この卑金属電極用ペースト材料 23 を複数の上記セラミックグリーンシート 22 に塗布する。このとき、卑金属電極用ペースト材料 23 は、上記セラミックグリーンシート 22 の一方の表面に、スクリーン印刷により塗布した。なお、印刷

の厚みは  $6\ \mu\text{m}$  とした。同図には、印刷後のグリーンシートの一例を示す。

#### 【0091】

続いて、図3に示すごとく、上記卑金属電極用ペースト材料23が印刷されたセラミックグリーンシート22を積層していく。このとき、卑金属電極用ペースト材料23が交互に左右の側面に到達するようにした。このようにして、セラミックグリーンシート22を順次積層し、図4に示すごとく、合計26枚のセラミックグリーンシート22を積層したユニット25を得た。さらに、同様にしてセラミックグリーンシートを積層し、26枚のセラミックグリーンシート22を積層してなるユニット25を10個作製した。

なお、この10個のユニット25のうち1個は、セラミックグリーンシート22を積層する際に、卑金属電極用ペースト材料を印刷していないセラミックグリーンシートを1枚準備し、最上段にこのペースト材料を印刷していないセラミックグリーンシートを積層したものである。

#### 【0092】

そして、上記10個のユニット25をそれぞれ圧着治具に固定し、 $110^\circ\text{C}$ にて1分間  $16\text{MPa}$  にて熱圧着した。熱圧着した各ユニット25は、シートカッターにて縦9mm、横9.5mmの大きさに切断した後、常温において、 $7.8\text{MPa}$  の加圧力で積層方向に加圧して平坦化を行った。

#### 【0093】

さらに、図5に示すごとく、上記10個のユニット25を積み重ね、ラミネート装置にて $125^\circ\text{C}$ で10分間、 $1.6\text{kN}$  ( $16.5\text{MPa}$ ) の加圧力で熱圧着して、縦10.2mm、横9.5mm、高さ20mmの積層体27を作製した。なお、上記10個のユニットを積み重ねる際には、最上端及び最下端の表面に、上記卑金属電極用ペースト材料23が露出しないように積み重ねた。

続いて、上記積層体27を気体循環式脱脂炉中に入れ、図6に示すような温度設定にて積層体27を加熱し、脱脂を行った。図6は、横軸は経過時間(h)をとり、縦軸に積層体近傍の温度( $^\circ\text{C}$ )をとり、温度パターンP1を示したものである。

#### 【0094】

次に、上記積層体27の卑金属電極用ペースト材料23の還元を行う(電極還元工程)。

この電極還元工程は、図7に示すような加熱炉3によって行われる。

図7に示すごとく、上記加熱炉3は、上記積層体27を載置して加熱を行う炉室30と、該炉室30に差し込まれた炉内酸素分圧センサ315及びこのセンサ315からの検出値を得る炉内酸素分圧計316を有し、上記炉室30に $\text{Ar}-\text{H}_2$  (或いは $\text{Ar}-\text{CO}$ )、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ をそれぞれ導入するための各マスフローコントローラー311、312、313及び該マスフローコントローラー311、312、313から炉室30への流路を適宜切り替える電磁弁314を設けた流路31を有する。

#### 【0095】

また、炉室30から炉外へ向かう排気計310の途中に炉外酸素分圧センサ317と、該センサ317からの出力値を得る炉外酸素分圧計318を設置した。

そして、炉室30の酸素分圧の制御は炉外酸素分圧センサ317及び分圧計318及び炉内酸素分圧センサ315及び分圧計316により行う。

#### 【0096】

炉外酸素分圧センサ317は、ジルコニア $\text{O}_2$ センサで、内蔵するヒーターでセンサが $600^\circ\text{C}$ 以上に常に加熱されており、炉外酸素分圧センサ317に導入されたガス中の酸素分圧を全温度範囲で計測する。

一方、炉内酸素分圧センサ315はジルコニア $\text{O}_2$ センサであるがヒーターを内蔵せず、焼成炉3の炉室の温度が $400\sim 500^\circ\text{C}$ 程度以上に加熱されたときに炉室30の酸素分圧が計測可能になる。そのため、この焼成炉においては、炉外酸素分圧センサ317は炉内温度が炉内酸素分圧センサ315の測定温度範囲から外れているときに用いた。

#### 【0097】

上記電極還元工程においては、まず上記積層体 27 を炉室 30 内に載置し、昇温速度  $180^{\circ}\text{C}/\text{h}$  (上記積層体近辺は  $155^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) にて加熱を開始し、上記積層体近傍の最高保持温度を  $330^{\circ}\text{C}$  にして 14 時間加熱した。そして、炉冷速度で降温し、炉室 30 内の温度が  $90^{\circ}\text{C}$  まで冷却されたときに、上記積層体を取り出した。このときの温度制御の様子を図 8 に示す。図 8 は、横軸に加熱開始からの時間を取り、縦軸に上記積層体近傍の温度を取り、温度パターン P 2 を示すものである。

#### 【0098】

また、上記加熱の際には、雰囲気ガスとして、Ar 及び水素の混合気体である Ar-H<sub>2</sub> と、酸素分圧を調整するため O<sub>2</sub> を導入した。Ar-H<sub>2</sub> ガス中の水素ガスの濃度は、0.99 (%) である。そして、雰囲気ガス導入時の Ar-H<sub>2</sub> の流量は  $5000\text{ml}/\text{min}$  であり、O<sub>2</sub> の流量は  $8.0\text{ml}/\text{min}$  である。この時の炉外酸素分圧計 318 は、 $1 \times 10^{-23.7}\text{atm}$  近傍を維持していた。

#### 【0099】

酸素流量の決定にあたっては、酸素流量  $f_o = A \times \text{水素流量 } f_H / \text{全流量 } F - B$  (但し、 $20 \leq A \leq 24$ 、 $12 \leq B \leq 16$ ) の式を適用した。なお、本例においては、上記式中の A 及び B の値を  $A = 22.22$ 、 $B = 14$  として酸素流量  $f_o$  を決定した。

このようにして、上記卑金属電極用ペースト材料中に含まれる CuO を Cu に還元し、卑金属電極層とした。

#### 【0100】

次に、上記電極還元工程と同じ加熱炉 3 を用いて上記積層体の焼成を行った (焼成工程)。以下、この焼成工程について、図 7 を用いて説明する。

この焼成工程においては、上記加熱炉 3 の炉室 30 内に上記電極還元工程終了後の上記積層体 27 を載置し、昇温速度  $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$  にて加熱を開始し、最高保持温度  $970^{\circ}\text{C}$  にて 2 時間加熱した。このとき、雰囲気ガスとしては、CO<sub>2</sub> (ベースガス) と、不活性ガスとしての Ar と還元ガスとしての CO とからなる Ar-CO (CO 濃度は 10 体積%) と、酸素分圧を調整するための O<sub>2</sub> (酸化ガス) をそれぞれ一定の流量で炉室 30 内に導入した。このときの CO<sub>2</sub> 及び Ar-CO 流量は、それぞれ  $5000\text{ml}/\text{min}$  及び  $150\text{ml}/\text{min}$  であり、O<sub>2</sub> の流量は、 $2 \sim 8\text{ml}/\text{min}$  の範囲とした。

#### 【0101】

室温から  $600^{\circ}\text{C}$  近傍まで炉外酸素分圧センサ 317 及び分圧計 318 で酸素分圧の制御を行い、炉外酸素分圧センサ 317 の指示値が  $10^{-12.9} \sim 10^{-16.0}\text{atm}$  となるようにした。

一方、 $600^{\circ}\text{C}$  以上からは酸素分圧の制御を炉内酸素分圧センサ 315 及び分圧計 316 に切り替えて行った。切り替え時の炉内酸素分圧センサ 315 の指示値は  $10^{-10} \sim 10^{-14}\text{atm}$  であった。切り替え後から最高保持温度までは、酸素分圧を直線的に上昇させ、最高保持温度では酸素分圧  $10^{-6.0} \sim 10^{-8.0}\text{atm}$  の範囲に保持して雰囲気制御を行った。

#### 【0102】

この制御の様子を時間と温度と、酸素分圧 (炉内酸素分圧センサ及び炉外酸素分圧センサの示す値) との関係として図 9 に示した。図 9 は、横軸は時間、左側の縦軸は温度を、さらに右側の縦軸は酸素分圧を  $10^x\text{atm}$  で表した際の x の値であり、炉内酸素分圧 S1、炉内目標酸素分圧 S2、炉外酸素分圧 S3、及び温度パターン P3 を示すものである。なお、 $10^x\text{atm}$  は  $1.013 \times 10^5 \times 10^x\text{Pa}$  に等しい。

このようにして積層体 27 を焼成し、図 1 に示すごとく本例にかかる、積層型誘電素子 1 を得た。これを試料 E1 とした。

#### 【0103】

本例の積層型誘電素子 1 は、図 1 に示すごとく、誘電セラミック層 12 と卑金属からなる卑金属電極層 13 とを交互に積層してなる。誘電セラミック層 12 は、積層型誘電素子 1 中に 240 個積層されており、1 層当たりの厚みは  $90\mu\text{m}$  である。

#### 【0104】

また、本例では、上記電極還元工程における雰囲気ガスの制御条件を、試料E1を作製したときと変えて、積層型誘電素子を作製した。これらを試料E2～E4、及び試料C1～C4とする。

そして、これら各試料E1～E4、及び試料C1～C4を作製する際に、電極還元工程終了後の試料をそれぞれ別途準備し、これらを試料E1a～E2a及び試料C1a～C4aとした。

#### 【0105】

各試料の雰囲気ガスの制御条件は、後述する表1に示すとおりである。雰囲気ガスの制御条件のうち酸素流量は、試料E1～E4については、酸素流量 $f_o = A \times \text{水素流量 } f_H / \text{全流量 } F - B$ （但し、 $20 \leq A \leq 24$ 、 $12 \leq B \leq 16$ ）を用いて決定した。このときの、A及びBの値は、試料E2については、 $A = 22.22$ 、 $B = 14$ を、試料E3については、 $A = 20.22$ 、 $B = 12$ を、試料E4については、 $A = 24.22$ 、 $B = 16$ を採用した。

また、試料C1～試料C4は、上記の式の範囲から外れた酸素流量にて作製したものである。

#### 【0106】

次に、上記電極還元工程直後に得られた試料E1a～E4a及び試料C1a～C4aに関して、卑金属電極層中に残存するCu酸化物の量を薄膜X線回折法により求めた。また、上記セラミックグリーンシートから卑金属電極層に遊離した鉛の濃度を測定した。

#### 【0107】

まず、上記試料E1aを卑金属電極層とセラミックグリーンシートとの界面で剥がれるように分解し、卑金属電極層を両面テープ上に1層分転写した。この転写した卑金属電極層をX線回折装置（株式会社島津製作所製のXRD6100）を用いて薄膜X線回折法により測定を行った。

この結果、図16及び図17に示すとき、卑金属電極層に含まれる成分のX線回折スペクトルを得た。このスペクトルより、卑金属電極層に含まれている成分は、共粉である誘電セラミックス材料及び電極還元工程で還元された導電成分であるCu、及び未還元のCu酸化物であるCu<sub>2</sub>Oと稀にCuOが検出されたことが分かった。

この結果からCu酸化物残存量をコランダム比より求め、このCu酸化物残存量からCu還元量（wt%）を求めた。

なお、図16がスペクトルを示す線図であり、図17は、図16におけるピーク位置を示す線図である。

#### 【0108】

この時の定量手段としては、上記のようにコランダム比を元にした簡易的な定量手段と、検定用試料の濃度を検定する、定量精度に優れた定量手段がある。本例においては、上記卑金属電極層に含まれるCu濃度は、少なくとも50wt%以上の高濃度であるため、定量精度はさほど問題にならない。そのため、上記のようにコランダム比による定量を採用した。

#### 【0109】

次に、X線回折にて用いた試料E1aを8mm四方に加工して、X線光電子分光分析（XPS：VGシステムズジャパン（株） X線ビーム径 $\phi$ 2mm）用試料を作成した。そして卑金属電極層の露出面の最表面から5000Åに含まれるCuとPbの原子割合を測定した。そして、X線光電子分光分析にかかる結果を図18にかかる線図に記載した。ここに縦軸は頻度（cps）、横軸はエネルギー（eV）である。

また、範囲970～920eV及び範囲150～130eVについて更に精密にスキャンして、CuとPbの原子割合を測定し、それぞれ図19、図20に結果を記載した。

この検出結果からCu検出ピーク面積に対するPb検出ピーク面積の比を求め、Pb発生量（atmic%）を算出した。なお、上記卑金属電極層とセラミックグリーンシートとは接しているため、分析結果に干渉が起こるおそれがある。これを回避するため、予め卑金属電極層表面を約30秒間Arにてエッチングした。

さらに、上記と同様の作業を E 2 a ~ E 4 a 及び C 1 a ~ C 4 a に対して実施した。

【0110】

そして、各試料 E 1 a ~ E 4 a 及び試料 C 1 a ~ C 4 a の P b 生成量と銅還元量の結果を図 10 にプロットした。

図 10 は、横軸が C u 還元量 (w t %) を、縦軸が P b 生成量 (a t m i c %) を示す。

【0111】

図 10 より知られるごとく、試料 E 1 a ~ 試料 E 4 a においては、いずれも C u O が 85 w t % 以上還元されており、卑金属電極用ペースト材料が十分に還元されていることがわかる。また、このときのセラミックグリーンシートから遊離した鉛の生成量は、いずれも 30 a t m i c % 以下であった。

【0112】

これに対し、試料 C 1 a 及び C 2 a は、卑金属電極用ペースト材料が十分に還元されている反面、セラミックグリーンシートも還元されて、鉛が 30 a t m i c % を超えて遊離している。

また、試料 C 3 a 及び C 4 a は、鉛の生成量が低いレベルに抑えられている反面、卑金属電極用ペースト材料が十分に還元されておらず、C u 還元量は 85 w t % を下回っている。

【0113】

次に、試料 E 1 a ~ E 4 a 及び試料 C 1 a ~ C 4 a を、上記焼成工程により焼成して得られた試料 E 1 ~ E 4 及び試料 C 1 ~ C 4 のうち、試料 E 1 及び試料 C 3 について、その内部の C u 分布を明らかにするために、X 線マイクロアナライザーの一種である EPMA (E l e c t r o n p r o b e m i c r o a n a l y s e r) にて、試料 E 1 及び試料 C 3 の C u 分布を調べた。

その結果を図 11 (試料 E 1) 及び図 12 (試料 C 3) に示す。なお、同図中、又は後述する図 15、図 23 及び図 24 において、C u 又は O 原子の分布は、5 種類のハッチングパターンにて、その分布量の大小を表現している。ハッチングパターンの種類は各図の右下の四角内に示してあり、一番上のハッチングパターンが最も分布量が大きい部分を示し、上から順に分布量は小さくなる。

【0114】

図 11 及び図 12 より知られるごとく、試料 E 1 においては、C u 分布は卑金属電極層 13 にだけあるのに対し、試料 C 3 においては、誘電セラミック層 12 内に C u が拡散して分布している。

また、この試料 C 3 においては、図 13 に示すごとく、積層型誘電素子 1 内部に大きなデラミネーション 9 が発生していた。そして、このデラミネーション 9 は、上記卑金属電極層 13 と、誘電セラミック層 12 とがその界面で剥離して開口部 95 を生じていた。

【0115】

また、試料 C 3 について、そのデラミネーション 9 が発生した部分を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。その結果を図 14 に示す。図 14 の真ん中の図は、デラミネーションが発生したときに生じた開口部 95 の下側を観察した結果である。同図中における右下方向へ斜めに示された境界線よりも上の部分がデラミネーションにより発生した開口部であり、下の部分が誘電セラミック層 12 である。右側の図は、開口部 95 の上側を観察した結果である。なお、図 14 の左側の図は、比較のためデラミネーション 9 が発生していない正常な部分を観察した結果である。

さらに、SEM にて観察した部分と同じ部分における C u 分布の様子を図 15 に示す。

【0116】

図 14 及び図 15 に示すごとく、試料 C 3 のデラミネーションが発生した部分においては、誘電セラミック層 12 の開口部 95 側表面に、玉状になった C u が存在していた。

なお、図 15 の真ん中及び右側の図に示した斜め実線は、誘電セラミック層 12 と開口部 95 との境界部のおよその位置を示すものである。

## 【0117】

次に、上記 E1～E4 及び C1～C4 の静電容量及び絶縁抵抗を測定した。

(静電容量)

静電容量は、インピーダンスアナライザーを用い、温度条件を室温とし、測定周波数 1 kHz にて測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【0118】

(絶縁抵抗)

絶縁抵抗は、室温で 150 V の電圧を印可し、印可してから 2 分後抵抗を絶縁抵抗計を用いて測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【0119】

【表 1】

(表 1)

試料 No.	雰囲気ガスの条件			静電容量 (nF)	絶縁抵抗 (MΩ)
	Ar-H <sub>2</sub> 流量 (ml/min)	水素ガス濃度 (%)	酸素流量 (ml/min)		
E1	5000	0.99	8.0	1440	670
E2	5000	0.98	7.7	1386	558
E3	5000	0.94	7.0	1431	627
E4	5000	0.92	6.3	1368	683
C1	5000	1.2	8.3	1.8	12750
C2	5000	0.99	8.2	603	5625
C3	5000	0.9	7.0	873	13
C4	5000	0.88	6.5	801	11

## 【0120】

表 1 より知られるごとく、本例の試料 E1～E4 は、いずれも 1300 nF を超える高い静電容量を有し、また、絶縁抵抗も誘電セラミック層 1 層あたり 550 MΩ を超え優れていた。

一方、試料 C1～試料 C4 は、静電容量が 900 μF 未満と小さかった。また、試料 C3 及び試料 C4 は絶縁抵抗が非常に小さく、いずれも 13 MΩ 以下であった。

## 【0121】

(実施例 2)

本例では、上記電極印刷工程における、卑金属電極用ペースト材料を塗布する厚み、及び上記電極還元工程における、雰囲気ガスの制御条件を変えて実施例 1 と同様な積層型誘電素子を作製し、静電容量及び絶縁抵抗及び歩留まりを測定した。

## 【0122】

まず、上記各種条件を変え、他は実施例 1 と同様にして 26 種類の積層型誘電素子を作製した。具体的には、上記電極印刷工程における卑金属電極用ペースト材料を塗布する厚み（印刷厚）、上記電極還元工程における Ar-H<sub>2</sub> 中の水素ガス濃度、酸化ガスとしての酸素の流量、最高保持温度、及び保持時間を、後述する表 2 に示すように変更して複数の積層型誘電素子を作製した。このとき、得られた各積層型誘電素子を試料 E5～試料 E



1 8、及び試料 C 5 ～試料 C 1 6 とした。

【 0 1 2 3 】

また、試料 E 5 ～試料 E 1 8、及び試料 C 5 ～試料 C 1 6 を作製する条件での歩留まりを調べた。

歩留まりは、各試料と同条件で同様の試料を 4 0 個作製して、このうちデラミネーションの発生したものを不良品として歩留まりを算出した。

その結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 4 】

次に、試料 E 5 ～試料 E 1 8、及び試料 C 5 ～試料 C 1 6 の静電容量及び絶縁抵抗を測定した。これらの測定方法は、上記実施例 1 と同様である。その結果を表 2 に示す。

また、比較のため、実施例 1 で得られた試料 E 1 についても、静電容量、絶縁抵抗、及び歩留まりを測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 1 2 5 】

【表 2】

(表 2)

試料 No.	印刷 厚 ( $\mu\text{m}$ )	Ar-H <sub>2</sub> 流量 (ml/min)	H <sub>2</sub> 濃度 (%)	酸素 流量 (ml/min)	最高 保持 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持 時間 (h)	平均 静電 容量 (nF)	平均 絶縁 抵抗 (M $\Omega$ )	歩留 まり (%)
E1	6	5000	0.99	8.0	330	14	1440	670	100
E5	9.3	5000	0.99	8.0	330	14	1431	620	100
E6	9.3	5000	0.95	7.0	331	14	1440	560	100
E7	9.3	5000	0.9	5.8	329	14	1467	580	100
E8	12.9	5000	0.99	8.0	330	14	1431	550	100
E9	12.9	5000	0.95	7.1	330	15	1422	510	100
E10	12.9	5000	0.9	6.0	329	15	1443	730	100
E11	14.3	5000	0.99	8.0	330	15	1395	530	93
E12	14.3	5000	0.95	7.2	330	15	1389	530	93
E13	14.3	5000	0.9	6.2	329	15	1458	630	90
E14	14.3	5000	0.99	7.8	330	15	1395	530	93
E15	14.3	5000	0.99	8.0	330	15	1400	570	93
E16	14.3	5000	0.99	8.2	329	15	1440	910	92
E17	13.1	5000	0.99	8.0	400	0.5	1380	580	90
E18	12.6	5000	0.9	6.0	400	0.5	1380	600	80
C5	11.5	5000	0.99	9.0	330	15	1026	160	10
C6	11.5	5000	0.95	8.0	331	15	1170	60	4
C7	11.5	5000	0.9	6.7	329	15	882	90	6
C8	12.9	5000	0.99	7.0	330	15	207	5600	0
C9	12.9	5000	0.95	6.3	330	15	405	5050	0
C10	12.9	5000	0.9	5.3	329	15	108	16000	0
C11	14.3	5000	0.95	2.3	330	15	1.8	1000<	0
C12	14.3	5000	0.95	2.3	330	15	0.81	1000<	0
C13	14.3	5000	0.9	2.2	329	15	0.9	1000<	0
C14	16.2	5000	0.99	7.8	330	15	1395	530	60
C15	15.1	5000	0.99	8.0	330	15	1400	570	44
C16	15.9	5000	0.99	8.2	329	15	1440	910	40

## 【0126】

表 2 より知られるごとく、試料 E 5 ~ 試料 E 1 8 は、試料 E 1 と同程度の静電容量及び絶縁抵抗を有し、歩留まりも 80 % 以上と優れていた。

一方、試料 C 5 ~ 試料 C 1 6 においては、静電容量や絶縁抵抗が悪化した。

特に、試料 C 1 4 ~ 試料 C 1 6 のように、印刷厚が 16  $\mu\text{m}$  を超えるものについては、デラミネーションが多発し、歩留まりが悪かった。これは、電極還元工程において、上記卑金属電極用ペースト材料が還元されにくくなり、残留 Cu 酸化物が誘電セラミック層に拡散するためであると考えられる。

## 【0127】

さらに、表2中には示していないが、印刷厚を $2\mu\text{m}$ 未満にした場合には、図21に示すごとく、焼成後に、卑金属電極層13がとぎれてしまう。これは、セラミック材料から遊離した鉛により電極が溶融したためであると考えられる。

#### 【0128】

また、表2中には示していないが、上記試料E5～E18は、上記卑金属電極層13中に含まれる卑金属酸化物の残存量が $20\text{wt}\%$ 以下であり、かつ上記卑金属電極層13の表面から $5000\text{\AA}$ 以内における、上記セラミック材料から遊離した鉛の量が、 $30\text{atomic}\%$ 以下となるものであった。

一方、上記試料C5～C16は、上記卑金属電極層13中に含まれる卑金属酸化物の残存量が $20\text{wt}\%$ を超えるものや、上記卑金属電極層13の表面から $5000\text{\AA}$ 以内における、上記セラミック材料から遊離した鉛の量が、 $30\text{atomic}\%$ を超えるものであった。

#### 【0129】

(実施例3)

次に、第2の発明の実施例にかかる、積層型誘電素子の製造方法につき、説明する。

本例においては、図22に示すごとく、誘電セラミック層62と卑金属からなる卑金属電極層63とを交互に積層した積層型誘電素子6を製造する。

そして、本例の製造方法は、後述するごとく、電極印刷工程と、圧着工程と、脱脂工程と、電極還元工程と、焼成工程とを有する。

#### 【0130】

上記電極印刷工程は、金属酸化物よりなるセラミック材料をシート状に成形してなるセラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属酸化物を含有してなる卑金属電極用ペースト材料を塗布する工程である。

また、上記圧着工程は、上記卑金属電極用ペースト材料が塗布されたセラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する工程である。

また、脱脂工程は、上記積層体を脱脂する工程である。

#### 【0131】

上記電極還元工程は、上記積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱炉内で加熱し、上記卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする工程である。

また、上記焼成工程は、上記積層体を焼成する工程である。

#### 【0132】

そして、本例の上記電極還元工程においては、上記電極還元工程における上記雰囲気ガスは、上記卑金属電極用ペースト材料を還元する還元ガスと酸素又は/及び酸素を形成するガスよりなる酸化ガスとを含有する。

また、上記電極還元工程における上記加熱は、上記卑金属電極用ペースト材料中の上記卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属との共晶点付近の温度を最高保持温度としておこない、かつ該最高保持温度における上記還元ガスは、上記雰囲気ガス中に $0.2\sim 0.3$ 体積%含まれる。

#### 【0133】

以下、本例の製造方法につき、詳細に説明する。

まず、以下のようにして卑金属電極用ペースト材料を作製する。

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の略球形のCu粉をプレスし、板状にした板状Cu粉と、平均粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$ の略球形のCuO粉とを準備した。

また、実施例1のセラミック材料と同様の材質からPb量を $2\text{atomic}\%$ だけ減らして得られる材料よりなる共材を準備した。

#### 【0134】

次に、樹脂材としてのエチルセルロース $18.3\text{wt}\%$ と、溶剤としてのブチルカルビトール $79.3\text{wt}\%$ と、分散材として的高级脂肪酸 $0.7\text{wt}\%$ とを混合して、卑金属電極用ペースト材料のベース材料とした。

このベース材料に、上記のように予め準備していたCuO粉（平均粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、略

球形)と、板状Cu粉(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、略球形)と、共材とを下記の表3に示す割合で添加し、混練し、卑金属電極用ペースト材料を作製した。

【0135】

【表3】

(表3)

卑金属電極用ペースト材料の成分組成				
ベース材料	CuO粉	板状Cu粉	共材	小計
30wt%	30wt%	37wt%	3wt%	100wt%

【0136】

次に、実施例1と同様にして、実施例1と同じ組成のセラミック材料のスラリーを準備した。このセラミック材料のスラリーを用いて、実施例1と同様のドクターブレード法によりシート状に成形し、セラミックグリーンシートを作製した。

【0137】

続いて、実施例1と同様に、上記卑金属電極用ペースト材料をセラミックグリーンシートに印刷する。さらに、この卑金属電極用ペースト材料が印刷されたセラミックグリーンシートを実施例1と同様にして、卑金属ペースト材料が交互に左右の側面に到達するように積層し圧着し、所定の寸法にカットした。本例においては、脱脂工程における脱脂時間を短縮させるために、積層数を25層に抑制した、 $2\text{mm}$ の積層体( $80\mu\text{m}/\text{層}$ )を作製した。

そして、この積層体を実施例1と同様にして脱脂した。

【0138】

次に、上記電極還元工程を行う。

本例の電極還元工程は、図7に示すごとく、実施例1と同様の加熱炉3を用いて行った。本例においては、上記セラミックグリーンシートがその組成物中に鉛を含有し、上記卑金属電極用ペースト材料が銅を含有してなるため、鉛と銅との共晶点である $326^\circ\text{C}$ 付近を最高保持温度に設定し、12時間加熱した。

【0139】

また、上記加熱の際には、上記加熱炉3の炉室30内に雰囲気ガスを導入した。導入する雰囲気ガスとしては、 $\text{Ar}-\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ とを用いた。 $\text{Ar}-\text{H}_2$ 中の水素ガスの濃度は1%である。そして、雰囲気ガス導入時の $\text{Ar}-\text{H}_2$ の流量は $5000\text{ml}/\text{min}$ とし、 $\text{O}_2$ の流量は $5\sim 10\text{ml}/\text{min}$ とした。この電極還元工程により、セラミックグリーンシートに印刷された卑金属電極用ペースト材料は還元されて卑金属電極層となる。

なお、上記電極還元工程における酸素分圧は、最高保持温度において $10^{-23.8}\text{atm}$ となるように設定した。

【0140】

次に、上記電極還元工程と同じ加熱炉3を用いて上記電極還元工程後の積層体の焼成を行った。

本例においては、上記積層体の焼成は、焼成温度 $950^\circ\text{C}$ で4時間、雰囲気ガスの流通下にて行った。このとき、上記雰囲気ガスとしては、上記電極還元工程と同様に、 $\text{Ar}-\text{H}_2$ (還元ガス)と $\text{O}_2$ (酸化ガス)とを用いたが、本例では、誘電セラミック層が還元されないような雰囲気調整して行った。なお、焼成の際の酸素分圧は、温度 $950^\circ\text{C}$ において約 $10^{-6}$ になるように設定した。

このようにして、図22に示すごとく、誘電セラミック層62と卑金属からなる卑金属

電極層 63 とを交互に積層した積層型誘電素子 6 を作製した。これを試料 X1 とした。

#### 【0141】

また、本例においては、比較用として上記電極還元工程において、水素ガスを 1% 含有する  $\text{Ar}-\text{H}_2$  と、 $\text{O}_2$  と、 $\text{N}_2$  とを雰囲気ガスとして用いて、他は試料 X1 と同様にして比較用の積層型誘電素子（試料 Y1）を作製した。試料 Y1 を作製するにあたっては、 $\text{Ar}-\text{H}_2$  の流量を  $1000\text{ ml/min}$ 、 $\text{O}_2$  の流量  $5\sim10\text{ ml/min}$ 、 $\text{N}_2$  の流量を  $4000\text{ ml/min}$  として、上記電極還元工程を行った。

#### 【0142】

次に、上記試料 X1 及び試料 Y1 を各誘電セラミック層と垂直な面で切断し、それぞれの断面における銅と酸素原子の分布を EPMA により分析し比較した。

その結果をそれぞれ図 23（試料 X1）及び図 24（試料 Y1）に示す。

#### 【0143】

図 23 より知られるごとく、試料 X1 においては、Cu が分布する卑金属電極層 63 には、O はほとんど分布していない。即ち、上記電極還元工程において、卑金属電極用ペースト材料は十分に還元されていたことがわかる。また、試料 X1 中にはデラミネーションも発生していなかった。

一方、試料 Y1 においては、図 24 より知られるごとく、Cu が分布する卑金属電極層 63 にも O が分布している。即ち、試料 Y1 は、試料 X1 に比べて卑金属電極用ペースト材料の還元度合いが極度に低いことがわかる。

このように、本例の製造方法によれば、デラミネーションがなく、高品質な積層型誘電素子を製造することができる。

#### 【0144】

##### （実施例 4）

本例では、実施例 3 の電極還元工程における、温度及び雰囲気ガス条件を変更して、実施例 3 と同様の積層型誘電素子を作製する。

まず、実施例 3 と同様にして、2 mm の積層体を 6 個作製し、さらに、実施例 3 と同様に脱脂をおこなった。

続いて、この脱脂済みの 6 個の積層体に、実施例 3 と同様にして、電極還元工程及び焼成工程を施し、積層型誘電素子を作製した。

#### 【0145】

本例の上記電極還元工程においては、最高保持温度を  $330^\circ\text{C}$  に設定し、12 時間加熱した。そして、加熱時には、実施例 3 と同様に雰囲気ガスを流通させた。本例では、このときの雰囲気ガスの全流量を  $5005\sim5010\text{ ml/min}$  とし、上記の 6 つの積層体それぞれについて、雰囲気ガス中の水素ガスの比率を変化させて加熱を行い、その後実施例 3 と同様にして焼成を行って 6 個の積層型誘電素子を得た。これらをそれぞれ試料 X2～X5、試料 Y2、及び試料 Y3 とした。なお、試料 X2～X5、試料 Y2、及び試料 Y3 をそれぞれ作製したときの水素ガスの比率は、それぞれ後述する表 4 の通りである。

#### 【0146】

また、上記雰囲気ガスの構成は、 $\text{H}_2$  ガス比率 1% 以上という雰囲気条件で作製した上記試料 X2、試料 X5、及び試料 Y2 については、上記雰囲気ガスとして、 $\text{Ar}-\text{H}_2$  ガス及び酸素ガスとを用いた。そして、雰囲気ガス中の  $\text{Ar}-\text{H}_2$  ガスの流量、或いは  $\text{Ar}-\text{H}_2$  ガス中の Ar ガスと  $\text{H}_2$  ガスとの比率を調整して流量  $5000\text{ ml/min}$  にて流通させ、雰囲気ガス中の  $\text{H}_2$  ガスの比率が 1% 以上という雰囲気条件に設定した。なお、この雰囲気ガスには、酸素ガスを  $5\sim10\text{ ml/min}$  を流通させて、全雰囲気ガスの流量を  $5005\sim5010\text{ ml/min}$  とした。

#### 【0147】

一方、 $\text{H}_2$  ガス比率 1% 未満という雰囲気条件で作製した上記試料 X3、試料 X4、及び試料 Y1 については、上記雰囲気ガスとして、 $\text{Ar}-\text{H}_2$  ガス、酸素ガス、及び  $\text{N}_2$  ガスとを用いた。そして、雰囲気ガス中の  $\text{Ar}-\text{H}_2$  ガスと  $\text{N}_2$  ガスとを調整し、雰囲気ガス中の  $\text{H}_2$  ガスの比率が 1% 未満となるように雰囲気条件を設定した。また、これら  $\text{Ar}-\text{H}_2$

ガスと $N_2$ ガスとの合計流量は $5000\text{ ml/min}$ となるようにし、さらに、酸素ガスを $5\sim10\text{ ml/min}$ にて流通させ、全雰囲気ガスの流量を $5005\sim5010\text{ ml/min}$ となるようにした。

【0148】

上記のようにして作製した試料X2～X5、試料Y1、及び試料Y2について、卑金属電極層中のCu酸化物の残留率及び誘電セラミック層中の共晶物質の形成率を調べた。

【0149】

Cu酸化物の残留率は、上記電極還元工程後の卑金属電極層中に含まれるCu酸化物の残留率を示すものである。このCu酸化物の残留率が多い場合には、卑金属電極層の導電性が低下し、誘電素子として用いることができないおそれがある。

【0150】

また、上記電極還元工程及び焼成工程中には、卑金属電極層中に含まれるCu、CuO又は $Cu_2O$ と、誘電セラミック層から遊離したPb、PbO又は $PbO_2$ とが反応して、CuとPbとの共晶物質 $Cu_6PbO_8$ 等が形成されることがある。この共晶物質の形成率が多い場合には、共晶物質が誘電セラミック層中に浸透してしまう。この共晶物質は、多くの場合、圧電材料ではないため、圧電特性を低下させる。また、駆動時の発生原因ともなり得る。

以下、Cu酸化物の残留率及び共晶物質の形成率の測定方法をにつき、説明する。

【0151】

(Cu酸化物の残留率)

焼成後の上記積層型誘電素子(試料X2～X5、試料Y1及び試料Y2)を誘電セラミック層と卑金属電極層との界面で剥がし、卑金属電極層の膜をテープに貼り取り、X線回折装置(株式会社島津製作所製のXRD-6100)により計測する。計測は、簡易定量計算(同定された化合物でコランダム比をもっているものに対して計算をおこなうもの)により行い、その結果をCu量とCu酸化物量の比率として得た。

このようにして、Cu酸化物の残留率を測定し、その結果を表4に示す。

【0152】

(共晶物質の形成率)

上記Cu酸化物の残留率の計測と同様に、上記卑金属電極層の膜をテープで貼り取った後、誘電セラミック層側を上記X線回折装置を用いて、計測する。計測は、上記簡易定量計算により行い、その結果を $Cu_6PbO_8$ 量とPb酸化物量の比率として得た。

このようにして、共晶物質( $Cu_6PbO_8$ 等)の形成率を測定し、その結果を表4に示す。

なお、表4において、上記Cu酸化物の残留率及び共晶物質の形成率は、いずれも原子の個数の比率(atomic%)で表示してある。

【0153】

【表 4】

(表 4)	試料No.	酸素ガスを除く雰 囲気ガスの全流量 (ml/min)	雰囲気ガス中 のH <sub>2</sub> 比率 (%)	H <sub>2</sub> ガスの流量 (ml/min)	H <sub>2</sub> ガスの線密度 (cm/min)	Cu酸化物 残留率 (%)	PbとCuとの共 晶物質形成率 (%)
実施例 4	X2	5000	1.0	50	0.188	0	11
	X3	5000	0.8	40	0.150	0	17
	X4	5000	0.5	25	0.0940	1	18.3
	X5	5000	1.5	75	0.282	0	12.3
	Y1	5000	0.2	10	0.0376	95	32.3
実施例 5	Y2	5000	3.0	150	0.564	0	29.6
	X6	1000	1.0	10	0.0376	0	13
実施例 6	X7	7500	2.0	150	0.564	0	15.7
	X8	10000	0.2	20	0.0752	1	18.8
	X9	2000	3.0	60	0.226	0	16.3

## 【0154】

表 4 より知られるごとく、試料 X 2 ～試料 X 5 については、Cu 酸化物残留率及び共晶物質形成率は非常に低かった。

一方、試料 Y 1 は、卑金属電極層中の Cu 酸化物形成率が非常に高く、Pb と Cu との共晶物質の形成率も大きくなっている。また、試料 Y 2 においても、共晶物質の形成率が大きかった。

以下、これらの結果について検討する。

## 【0155】

本例において、上記試料 X 2 ～試料 X 5、試料 Y 1 及び試料 Y 2 は、それぞれ上記電極還元工程における雰囲気ガス中の H<sub>2</sub> ガスの比率を変化させて作製したものである。

ここで、試料 Y 1 は、0.2% という低い  $H_2$  ガス比率の条件下で作製したものである。このような低い水素ガス濃度を用いると、上記電極還元工程において卑金属電極用ペースト材料は十分に還元されず、表 4 に示すごとく Cu 酸化物が残留してしまう。さらに、残留した CuO 等の Cu 酸化物は、電極還元工程後に行われる焼成工程において、誘電セラミック層中の PbO と共晶物質を形成する。その結果、表 4 に示すごとく共晶物質の形成率も高くなってしまう。

#### 【0156】

また、試料 Y 2 は、3.0% という高い  $H_2$  ガス比率の条件下で作製したものである。このような高い水素ガス濃度を用いると、上記電極還元工程において、卑金属電極用ペースト材料のみならず、セラミックグリーンシートも還元されてしまい、Pb が遊離する。この遊離した Pb は、卑金属電極層中の Cu と共晶物質を形成するため、表 4 に示すごとく、共晶物質の形成率が高くなってしまう。

このように、共晶物質の形成は、電極還元工程において、還元条件を厳しくしても弱くしてもおこると考えられる。そして表 4 より知られるごとく、上記電極還元工程において、上記雰囲気ガス中の  $H_2$  ガスの比率は、0.2% より多く、3.0% より小さくなるように設定することが好ましいのがわかる。

#### 【0157】

また、図 7 に示すごとく、本例の上記電極還元工程で用いた加熱炉 3 は、炉室 30 の形状が円柱状であり、雰囲気ガスの進行方向を垂線とする円柱の断面形状は直径  $\phi 184\text{ mm}$  の略円形である。したがって、雰囲気ガス中の  $H_2$  ガス比率は、上記の表 4 に示すごとく、 $H_2$  ガスの線密度 ( $H_2$  ガスの流量 ÷ 通過す媒体 (炉室) の断面積) に換算することができる。但し、表 4 においては、雰囲気ガス中にごく少量含まれる酸素の流量は考慮していない。

そして、表 4 の結果を  $H_2$  ガスの線密度の観点から検討すると、上記電極還元工程における、上記雰囲気ガス中の  $H_2$  ガスの線密度は、 $0.0376\text{ cm/min}$  より多く、 $0.564\text{ cm/min}$  より少ない範囲に設定することが好ましいのがわかる。

#### 【0158】

##### (実施例 5)

本例は、上記実施例 4 において検討した、雰囲気ガス中の水素ガスの好ましい比率の範囲についてさらに検討した例である。

まず、上記実施例 3 及び実施例 4 と同様にして、2 mm の積層体を 2 個作製し、さらにこれらの脱脂を行った。

次に、この脱脂済みの 2 個の積層体に、実施例 3 及び 4 と同様にして、電極還元工程及び焼成工程を施し、積層型誘電素子を作製する。

#### 【0159】

本例の電極還元工程においては、加熱時に、上記実施例 3 と同様に雰囲気ガスを流通させた。このとき、本例では、上記の 2 個の積層体それぞれについて、雰囲気ガス中の水素ガスの線密度を以下のように変化させて加熱を行った。

#### 【0160】

一つ目の積層体は、上記電極還元工程において、雰囲気ガスとして 1% の水素ガスを含有する  $Ar-H_2$  ガスを  $1000\text{ ml/min}$ 、酸素分圧を調整するための酸素ガスを  $1\sim 4\text{ ml/min}$  にて流通させる条件 (全雰囲気ガスの流量は  $1001\sim 1004\text{ ml/min}$ ) で、最高保持温度を  $320^\circ\text{C}$  にて、8 時間加熱した。このときの加熱炉としては、実施例 4 と同様のものを用いているため、上記雰囲気ガス中の水素ガスの線密度は  $0.0376\text{ cm/min}$  となっている。そして、その後実施例 3 及び 4 と同様にして焼成を行い、積層型誘電素子を得た。これを試料 X 6 とした。

#### 【0161】

また、もう一方の積層体は、雰囲気ガスとして 2% の水素ガスを含有する  $Ar-H_2$  ガスを  $7500\text{ ml/min}$ 、酸素ガスを  $8\sim 15\text{ ml/min}$  にて流通させる条件 (全雰囲気ガスの流量は  $7508\sim 7515\text{ ml/min}$ ) で、最高保持温度を  $330^\circ\text{C}$  にて、12



時間加熱した。このときの加熱炉は、実施例 4 と同様のものを用いているため、上記雰囲気ガス中の水素ガスの線密度は  $0.564 \text{ cm/min}$  となっている。その後、実施例 3 及び 4 と同様にして焼成、積層型誘電素子を得た。これを試料 X 7 とした。

#### 【0162】

次に、上記試料 X 8 及び試料 X 9 について、実施例 4 と同様に、卑金属電極層中の Cu 酸化物残存率、及び Pb と Cu との共晶物質の形成率を測定した。

その結果を上記の表 4 に示す。

なお、表 4 中にある  $\text{H}_2$  ガスの線密度の算出方法は、上記実施例 4 と同様であり、雰囲気ガス中に含まれる微量の酸素ガスの流量は考慮せずに算出した。

#### 【0163】

表 4 より知られるごとく、本例の試料 X 6 及び試料 X 7 は、いずれも Cu 酸化物が 0 % で、また共晶物質の形成も比較的小さいものであった。

上記実施例 4 においては、好ましい  $\text{H}_2$  ガスの線密度の範囲として、下限を  $0.0376 \text{ cm/min}$ 、上限を  $0.564 \text{ cm/min}$  としたが、本例の試料 X 6 及び試料 X 7 は、この範囲を逸脱する線密度の  $\text{H}_2$  ガスにて作製されたものである。それにもかかわらず、試料 X 6 及び試料 X 7 の Cu 酸化物及び共晶物質の形成率が表 4 に示すごとく低く抑えられているのは、雰囲気ガス中の  $\text{H}_2$  比率が、上述のように 0.2 より多く、3.0 より少ないという範囲に設定されているからである。

#### 【0164】

このように、本例によれば、上記電極還元工程においては、雰囲気ガス中の還元ガスとしての水素ガスの含有量を 0.2 % より多く、3.0 % より少ない範囲に設定することが重要であることがわかる。

#### 【0165】

(実施例 6)

本例は、上記水素ガスの線密度の好ましい範囲についてさらに検討した例である。

まず、上記実施例 5 と同様にして、2 mm の積層体を 2 個作製し、さらにこれらの脱脂を行った。

次に、この脱脂済みの 2 個の積層体に、実施例 5 と同様にして、電極還元工程及び焼成工程を施し、積層型誘電素子を作製する。

#### 【0166】

本例の電極還元工程においては、加熱時に、上記の 2 個の積層体それぞれについて、雰囲気ガス中の水素ガスの比率を以下のように変化させて加熱を行った。

#### 【0167】

一つ目の積層体は、上記電極還元工程において、雰囲気ガスとして 1 % の水素ガスを含有する  $\text{Ar}-\text{H}_2$  ガスに  $\text{N}_2$  ガスを水素ガス比率が 0.2 % となるように混合した混合ガスを  $10000 \text{ ml/min}$ 、及び酸素分圧を調整するための酸素ガスを  $10 \sim 20 \text{ ml/min}$  にて流通させ（全雰囲気ガスの流量は  $10010 \sim 10020 \text{ ml/min}$ ）、最高保持温度を  $332^\circ\text{C}$  にて、16 時間加熱した。このときの加熱炉としては、実施例 4 と同様のものを用いているため、上記雰囲気ガス中の水素ガスの線密度は  $0.0752 \text{ cm/min}$  となっている。そして、その後実施例 3 及び 4 と同様にして焼成を行い、積層型誘電素子を得た。これを試料 X 8 とした。

#### 【0168】

また、もう一方の積層体は、雰囲気ガスとして 3 % の水素ガスを含有する  $\text{Ar}-\text{H}_2$  ガスを  $2000 \text{ ml/min}$ 、及び酸素ガスを  $2 \sim 5 \text{ ml/min}$  にて流通させる条件（全雰囲気ガスの流量は  $2002 \sim 2005 \text{ ml/min}$ ）で、最高保持温度を  $330^\circ\text{C}$  にて、12 時間加熱した。このときの加熱炉は、実施例 4 と同様のものを用いているため、上記雰囲気ガス中の水素ガスの線密度は  $0.226 \text{ cm/min}$  となっている。その後、実施例 3 及び 4 と同様にして焼成し積層型誘電素子を得た。これを試料 X 9 とした。

#### 【0169】

次に、上記試料 X 6 及び試料 X 7 について、実施例 4 と同様に、卑金属電極層中の Cu

酸化物残存率、及びPbとCuとの共晶物質の形成率を測定した。

その結果を上記の表4に示す。

なお、表4中にあるH<sub>2</sub>ガスの線密度の算出方法は、上記実施例4と同様であり、雰囲気ガス中に含まれる微量の酸素ガスの流量は考慮せずに算出した。

#### 【0170】

表4より知られるごとく、本例の試料X8及び試料X9は、それぞれCu酸化物の形成率が1%及び0%で非常に小さく、また共晶物質の形成も比較的小さいものであった。

#### 【0171】

上記実施例4においては、雰囲気ガス中のH<sub>2</sub>ガス比率の好ましい範囲として、0.2%を越え、3%未満の範囲を設定したが、本例の試料X8及び試料X9は、この範囲を逸脱するH<sub>2</sub>ガス比率にて作製されたものである。それにもかかわらず、試料X8及び試料X9のCu酸化物及び共晶物質の形成率が表4に示すごとく低く抑えられているのは、雰囲気ガス中のH<sub>2</sub>ガスの線密度が、上述のように0.0376cm/minより多く、0.564cm/minより少ないという範囲に設定されているからである。

#### 【0172】

このように、本例によれば、上記電極還元工程においては、雰囲気ガス中の還元ガスとしての水素ガスの線密度を0.0376cm/minより多く、0.564cm/minより少ない範囲に設定することが重要であることがわかる。

そして、実施例5及び実施例6の結果より、上記電極還元工程においては、雰囲気ガス中の水素ガスの比率を、0.2%を越え、3%未満の範囲とするか、又は雰囲気ガス中の水素ガスの線密度を0.0376cm/minより多く、0.564cm/minより少ない範囲に設定することが重要であることがわかる。

#### 【0173】

(実施例7)

本例では、上記電極還元工程における、加熱温度を検討する。

まず、本例においては、電極還元工程における上記最高保持温度を310℃、加熱時間を12時間として、他は実施例6における上記試料X9と同様の作製方法及び条件にて積層型誘電素子を作製した。これを試料Y3とした。

また、上記試料Y3と電極還元工程における上記最高保持温度だけが異なる条件で同様の積層型誘電素子を作製した。これを試料Y4とした。なお、試料Y4においては、上記最高保持温度は340℃とした。

#### 【0174】

次に、上記試料Y3及びY4について、実施例4～6と同様に、卑金属電極層中のCu酸化物残存率、及びPbとCuとの共晶物質の形成率を測定した。

その結果、上記試料Y3は、卑金属電極層中にCu酸化物がほぼ100%残存していた。

また、試料Y4を目視により観察すると、上記電極還元工程後にはすでに卑金属電極層が消失しており、誘電セラミック層だけが積層された状態になっていた。

#### 【0175】

このように、上記電極還元工程においては、上記卑金属電極用ペースト材料中の卑金属と上記セラミックグリーンシート中の少なくとも1つの金属との共晶点付近の温度を最高保持温度としておこなうことが好ましい。特に、セラミック材料としてPZT系材料を、卑金属電極層として銅を用いる場合には、上記最高保持温度は、PbとCuの共晶点である326℃よりも16℃低い310℃を下限とし、かつ14℃高い340℃を上限とすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0176】

【図1】実施例1にかかる、積層型誘電素子の全体を示す斜視説明図。

【図2】実施例1にかかる、セラミックグリーンシートに卑金属電極用ペースト材料を印刷した状態を示す説明図。

【図 3】実施例 1 にかかる、上記圧着工程におけるセラミックグリーンシートを積層する様子を示す説明図。

【図 4】実施例 1 にかかる、上記セラミックグリーンシートのユニットを示す説明図。

【図 5】実施例 1 にかかる、上記圧着工程後の積層体を示す説明図。

【図 6】実施例 1 にかかる、上記脱脂工程の温度設定条件を示す説明図。

【図 7】実施例 1 にかかる、上記加熱炉の構成を示す説明図。

【図 8】実施例 1 にかかる、上記電極還元工程における温度制御の様子を示す説明図。

【図 9】実施例 1 にかかる、上記焼成工程中における温度及び酸素分圧の制御の様子を示す説明図。

【図 10】実施例 1 にかかる、各試料 E a 1 ~ E a 4 及び試料 C a 1 ~ C a 4 の Cu 発生量と銅還元量の結果を示す説明図。

【図 11】実施例 1 にかかる、試料 E 1 中の Cu 分布の様子を示す説明図。

【図 12】実施例 1 にかかる、試料 C 3 中の Cu 分布の様子を示す説明図。

【図 13】実施例 1 にかかる、試料 C 3 中に発生したデラミネーションの様子を示す説明図。

【図 14】実施例 1 にかかる、試料 C 3 を走査型顕微鏡にて観察したときの、正常な部分を観察したときの様子を示す図（左）、デラミネーションの開口部の下側を観察したときの様子を示す説明図（真ん中）、及びデラミネーションの開口部の上側を観察したときの様子を示す説明図（右）。

【図 15】実施例 1 にかかる、図 14 に示す、走査型顕微鏡にて観察した部分と同じ部分における Cu 分布の様子を示す説明図。

【図 16】実施例 1 にかかる、卑金属電極層に含まれる成分の X 線回折スペクトルを示す線図。

【図 17】実施例 1 にかかる、図 16 における各成分のピーク位置とピーク強度を示す説明図。

【図 18】実施例 1 にかかる、X 線光電子分光分析における測定結果を示す線図。

【図 19】実施例 1 にかかる、図 18 における範囲 970 ~ 920 の拡大図。

【図 20】実施例 1 にかかる、図 18 における範囲 150 ~ 130 の拡大図。

【図 21】実施例 2 にかかる、上記積層型誘電素子中にて、上記卑金属電極層がとぎれた様子を示す説明図。

【図 22】実施例 3 にかかる、積層型誘電素子の全体を示す説明図。

【図 23】実施例 3 にかかる、試料 X 1 における、銅と酸素原子の分布状態を示す説明図。

【図 24】実施例 3 にかかる、試料 Y 1 における、銅と酸素原子の分布状態を示す説明図。

#### 【符号の説明】

【0177】

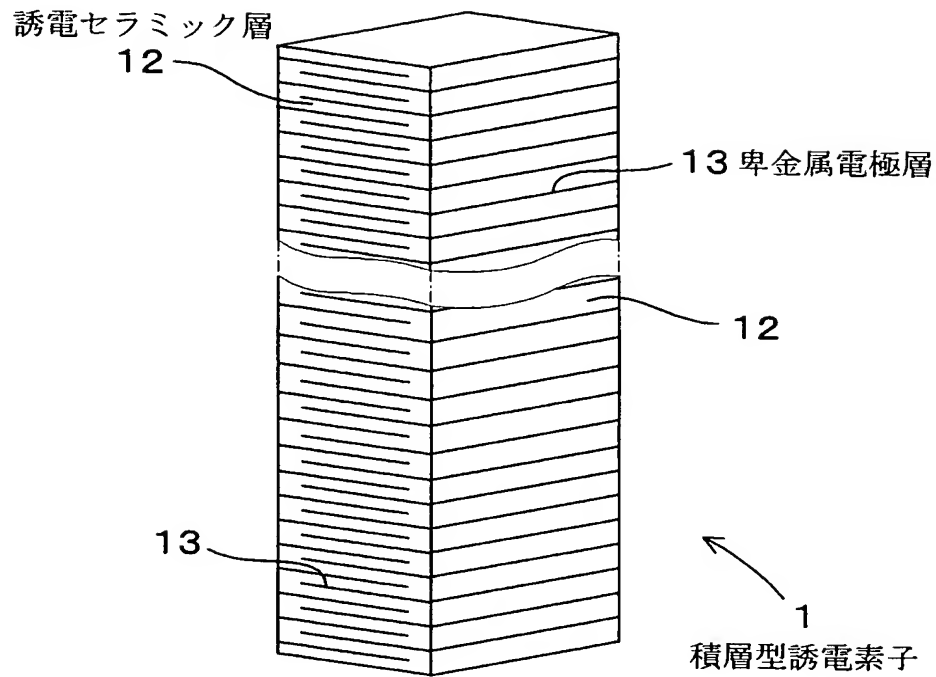
1 積層型誘電素子

12 誘電セラミック層

13 卑金属電極層

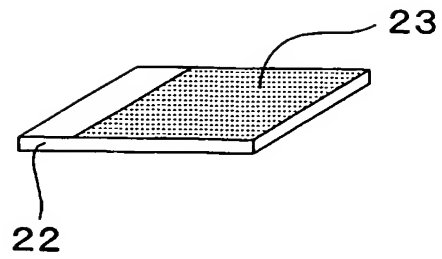
【書類名】 図面  
【図 1】

(図 1)



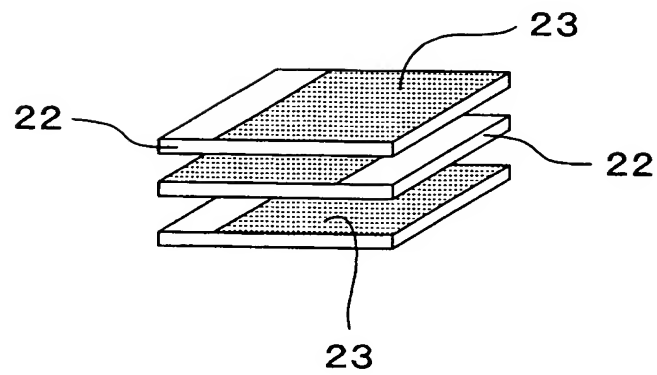
【図 2】

(図.2)



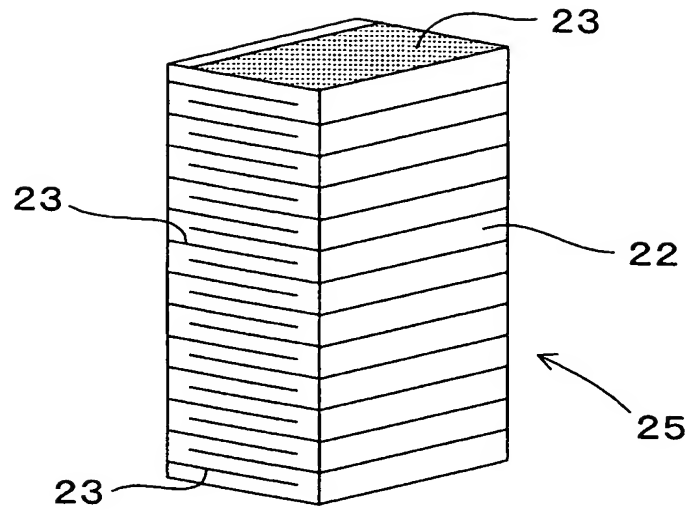
【図 3】

(図 3)



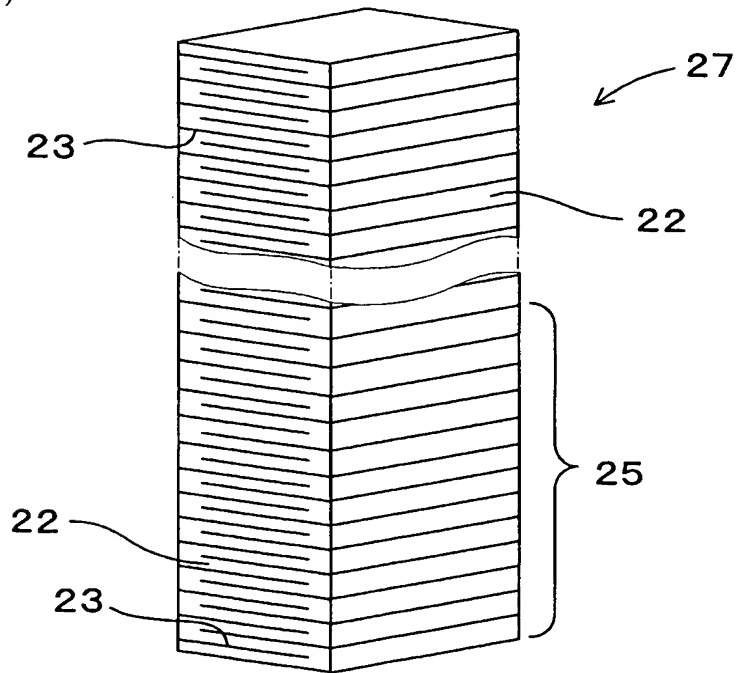
【図 4】

(図 4)



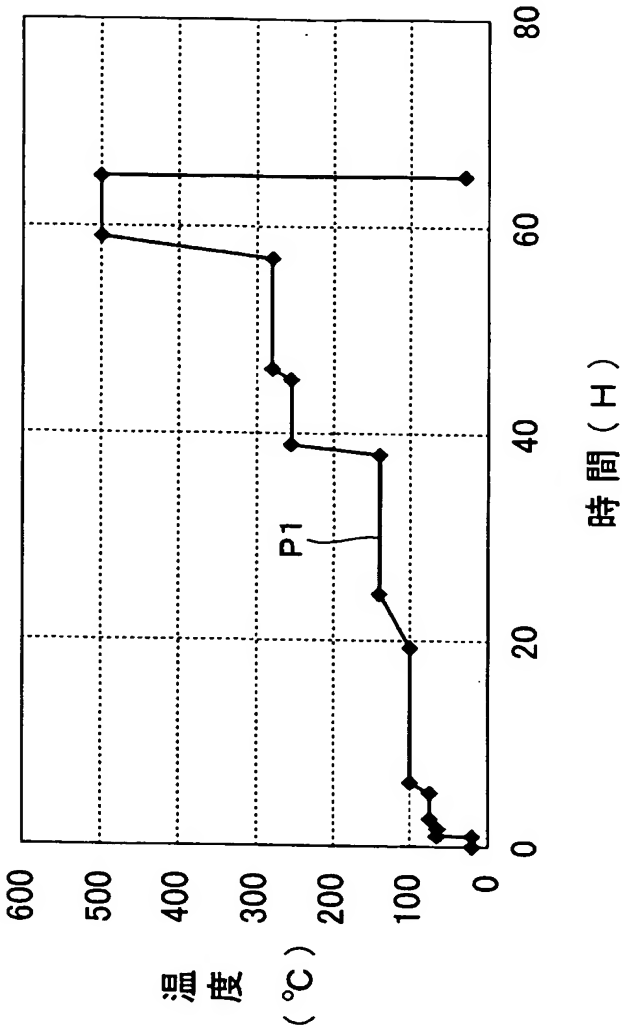
【図 5】

(図 5)



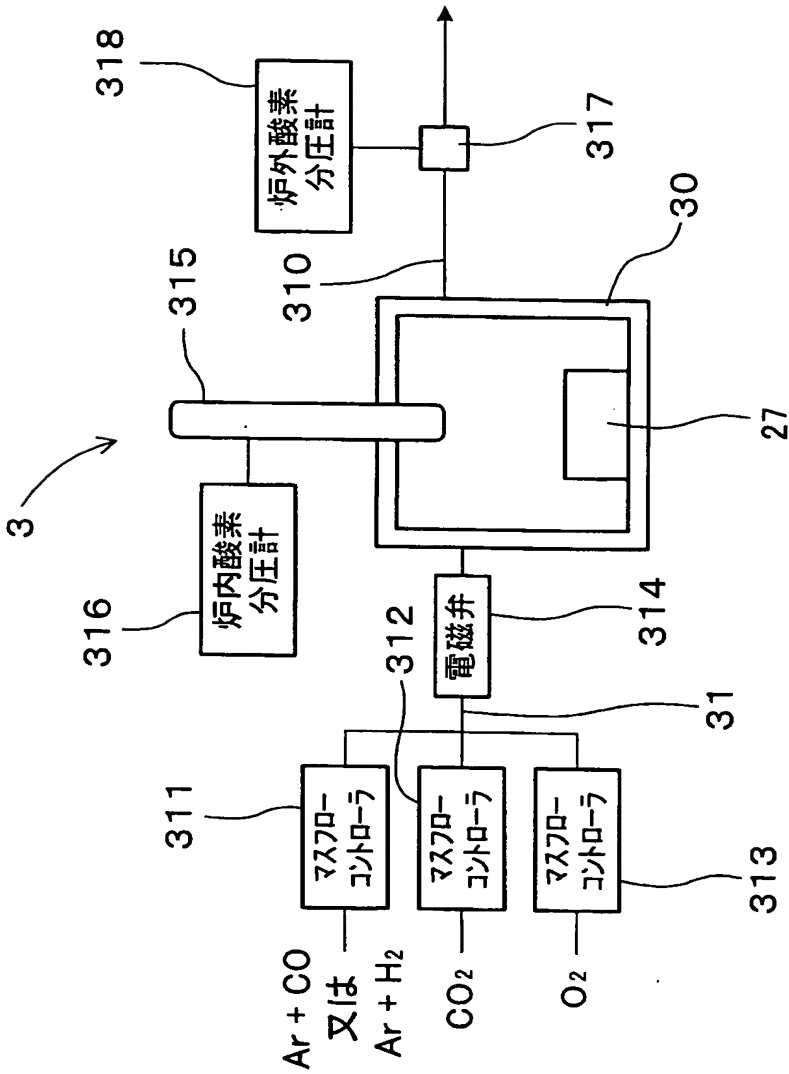
【図 6】

(図 6)



【図 7】

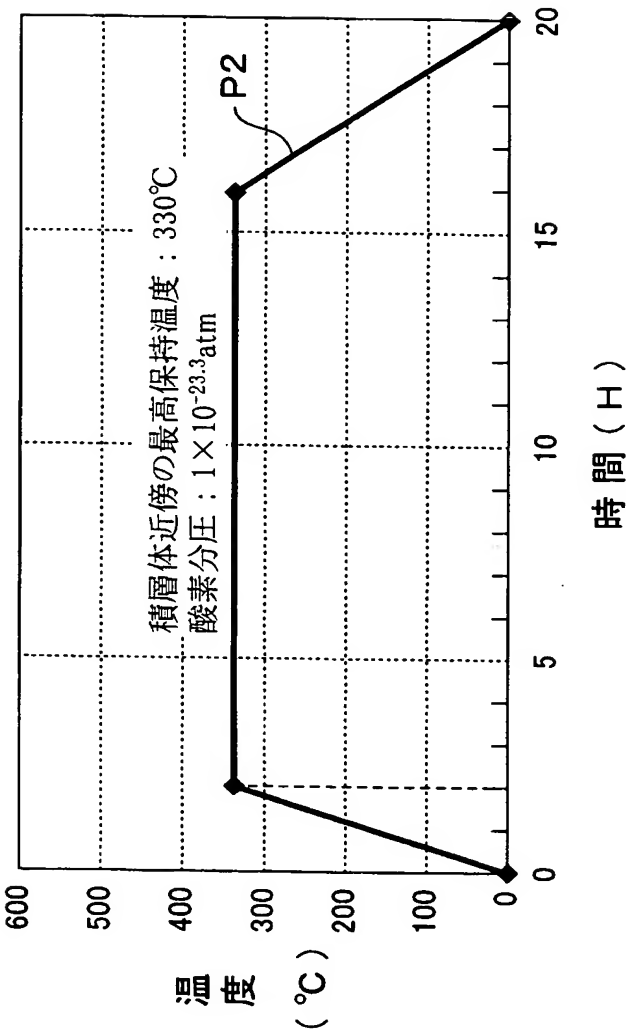
(図 7)





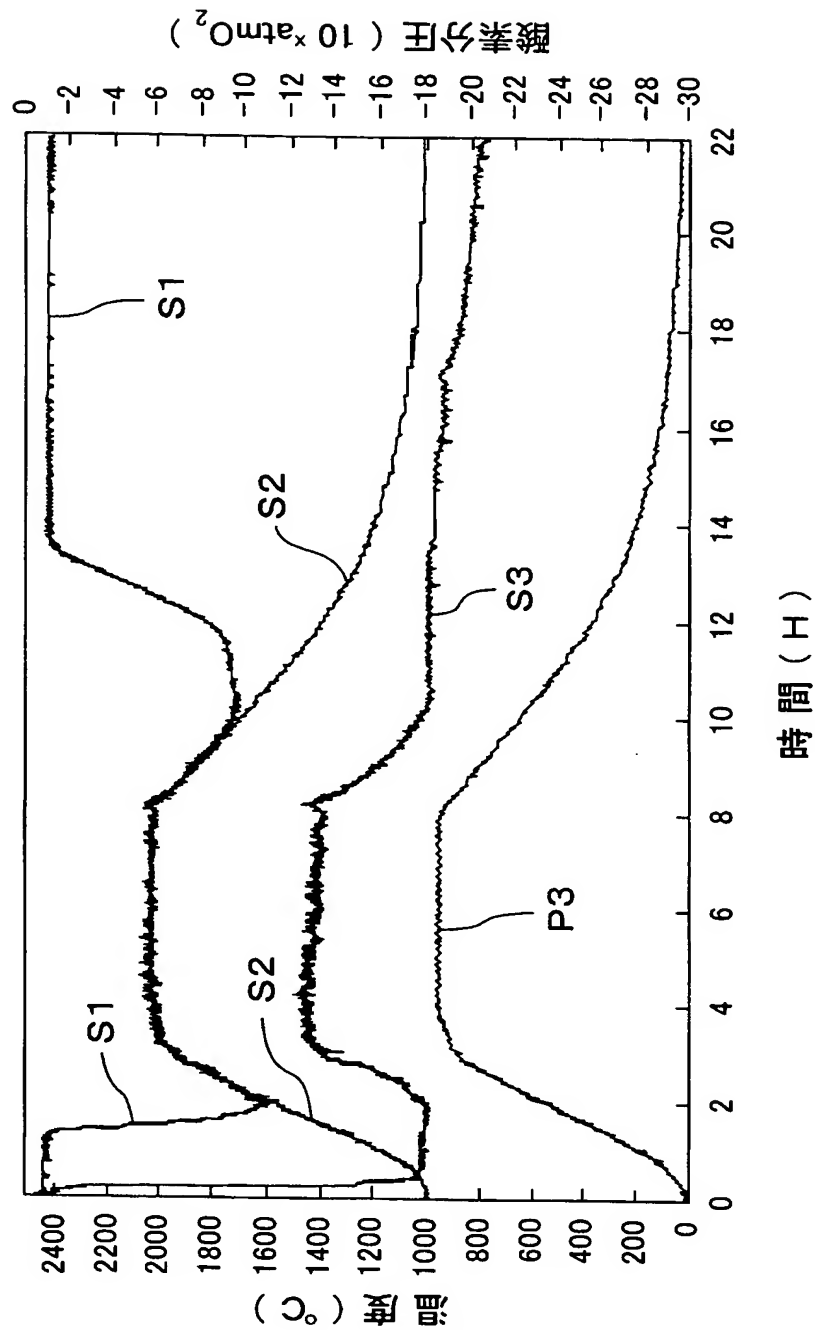
【図 8】

(図 8)



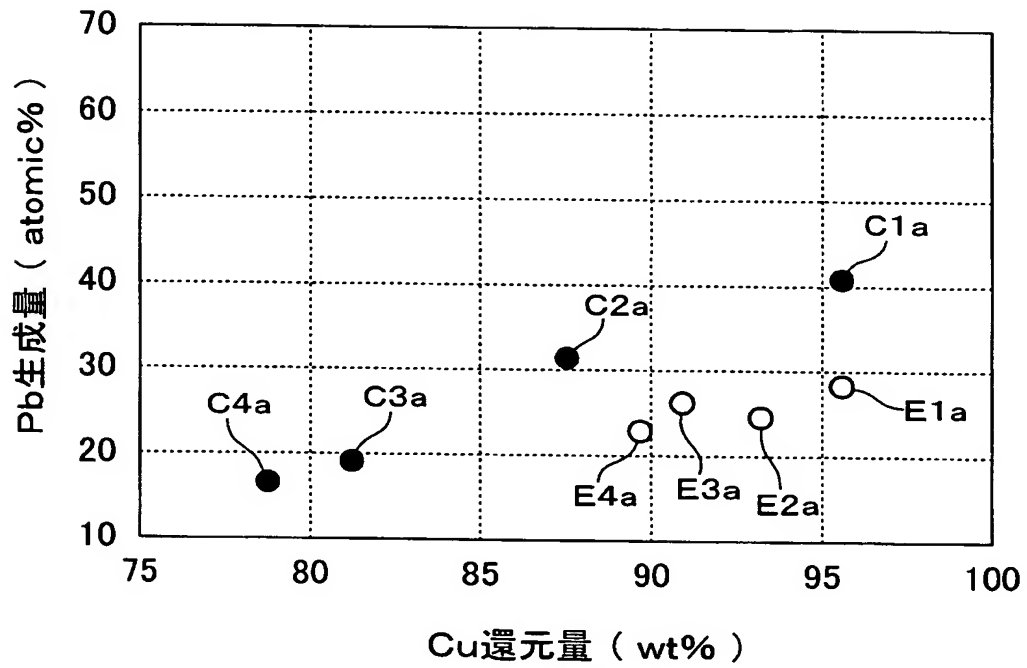
【図 9】

(図 9)



【図 10】

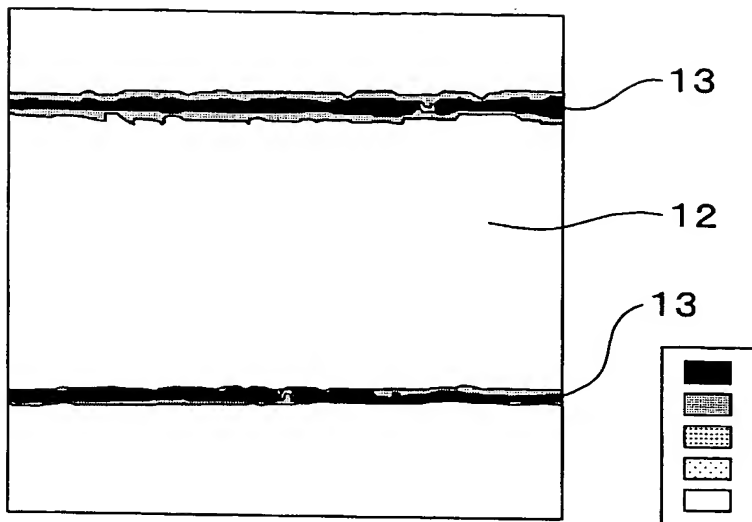
(図 10)



【図 11】

(図 11)

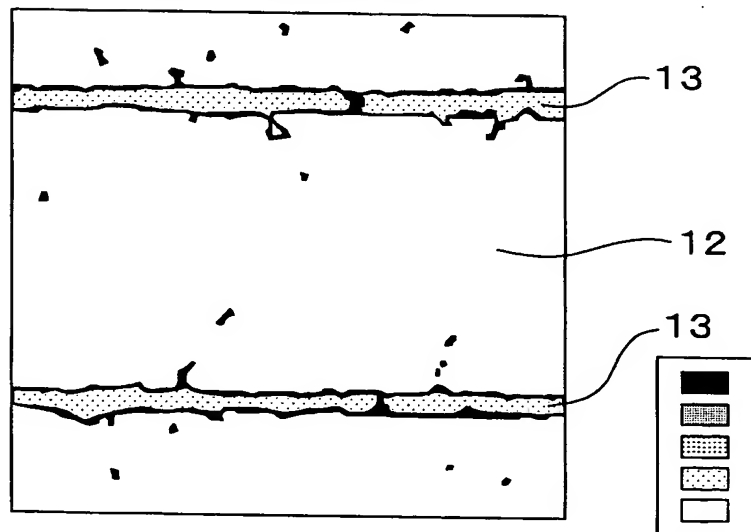
Cu分布(試料E1)



【図 12】

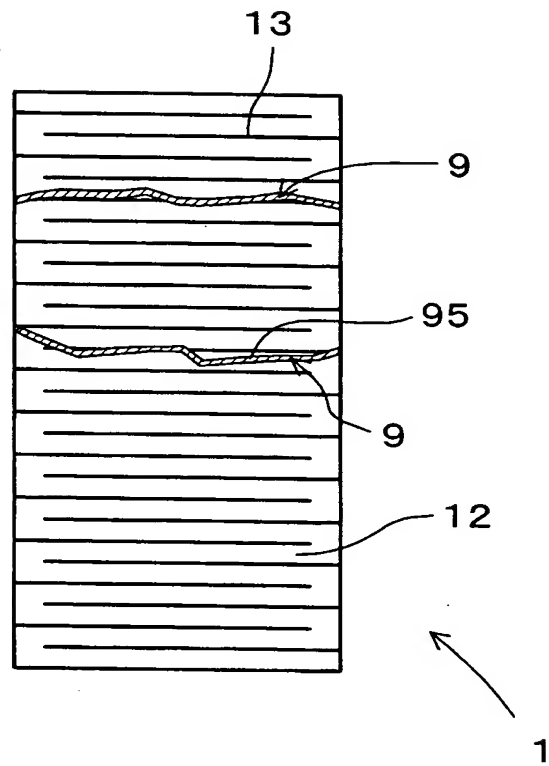
(図 12)

Cu分布(試料C3)



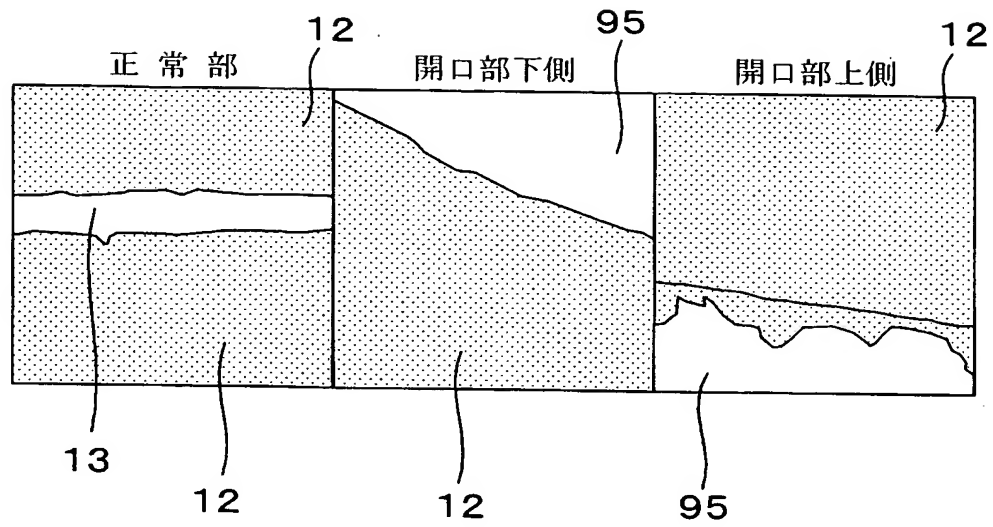
【図 1 3】

(図 1 3)



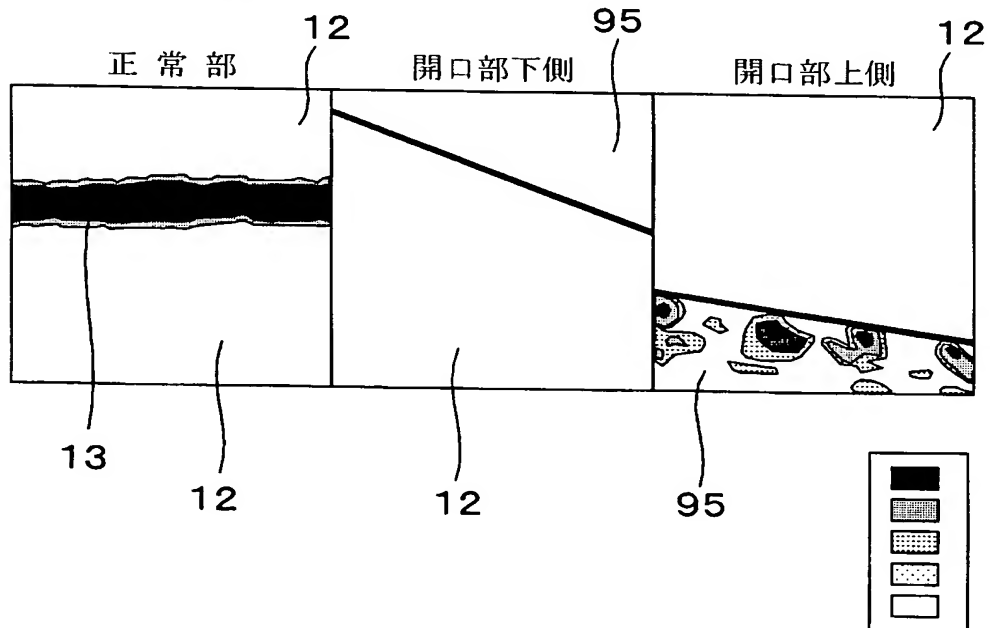
【図 14】

(図 14) SEM

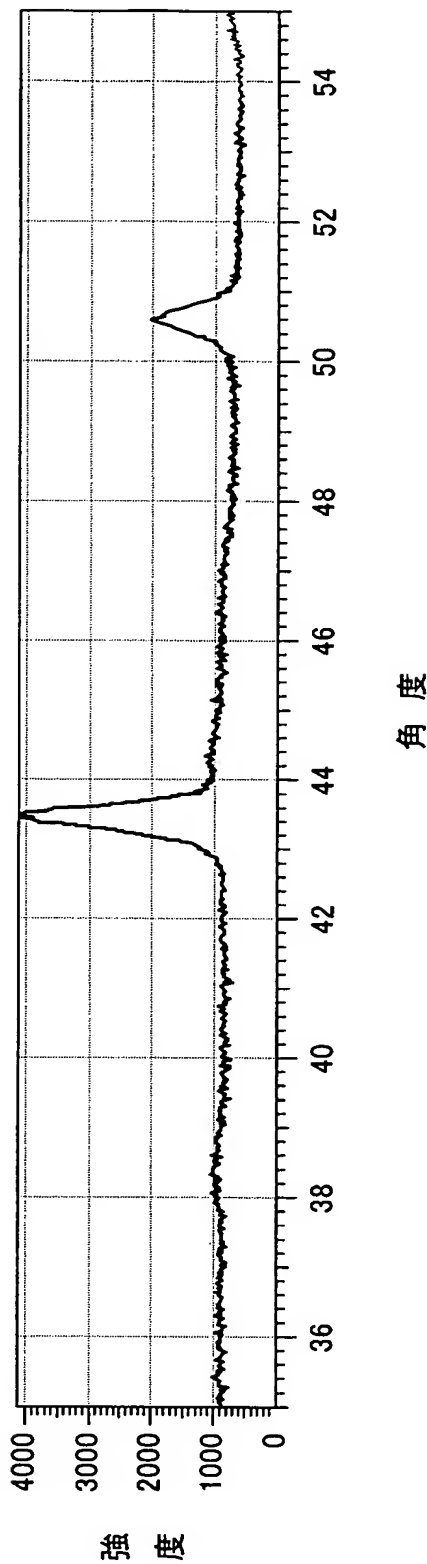


【図 15】

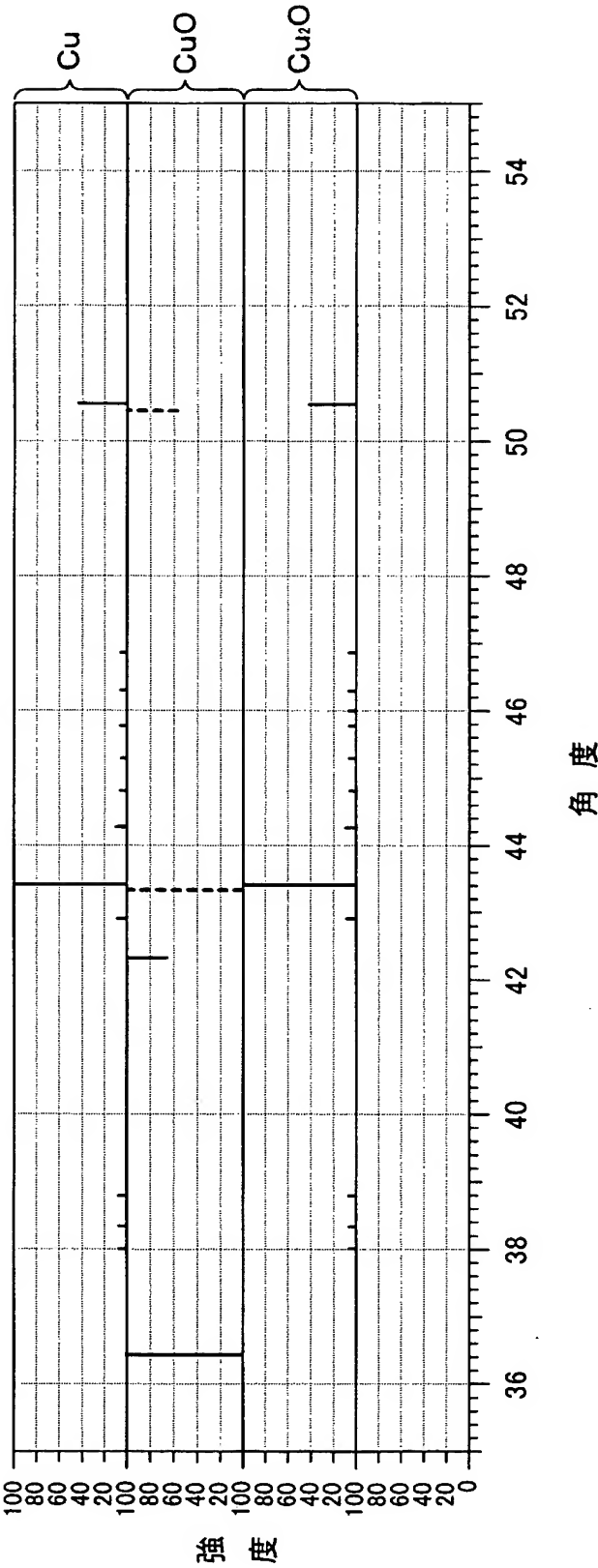
(図 15) Cu分布



【図 1 6】  
(図 1 6)



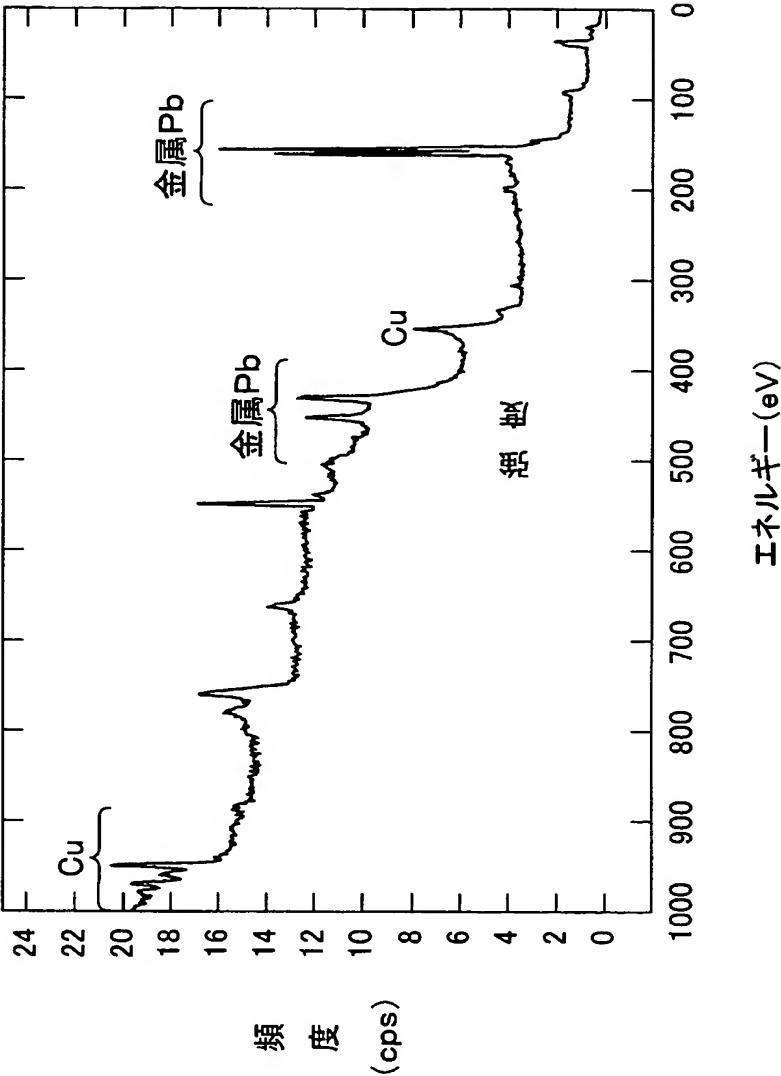
【図 1 7】  
(図 1 7)





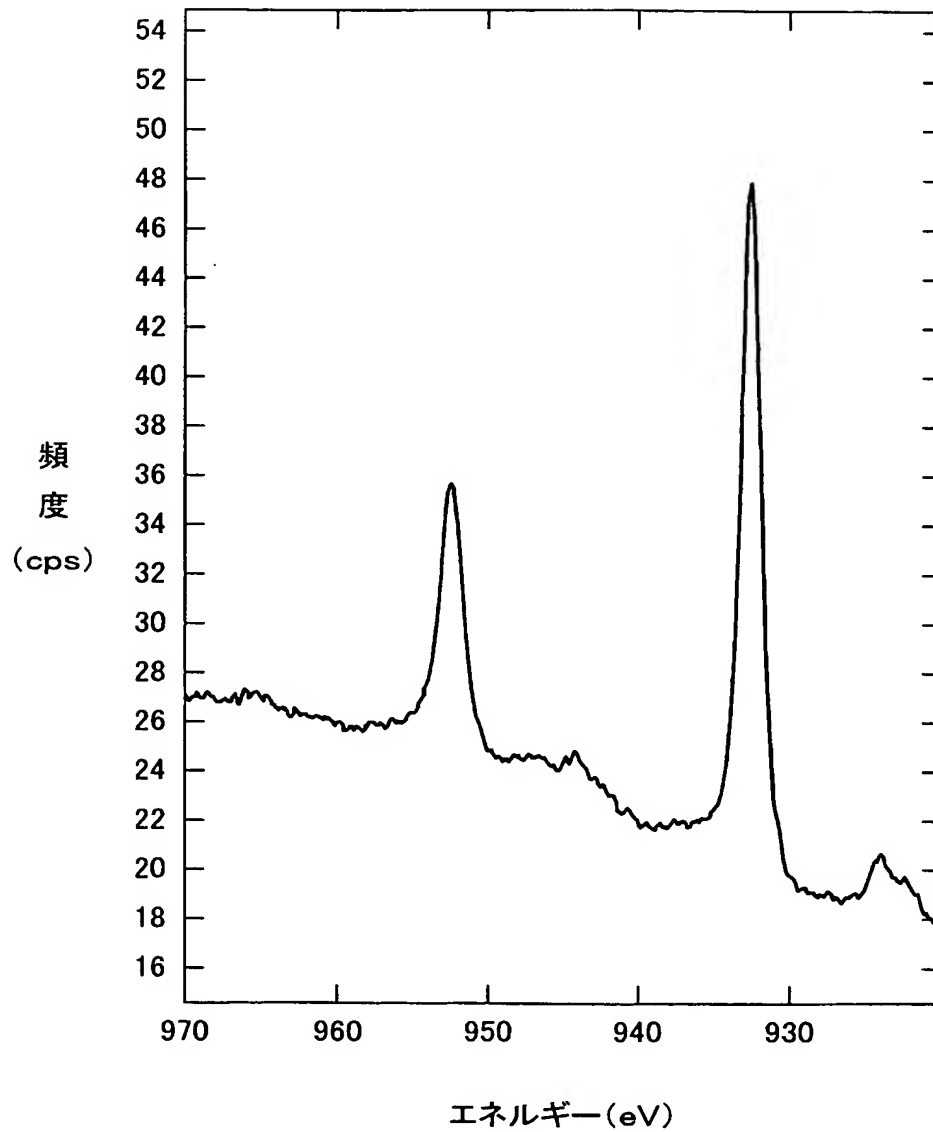
【図 18】

(図 18)



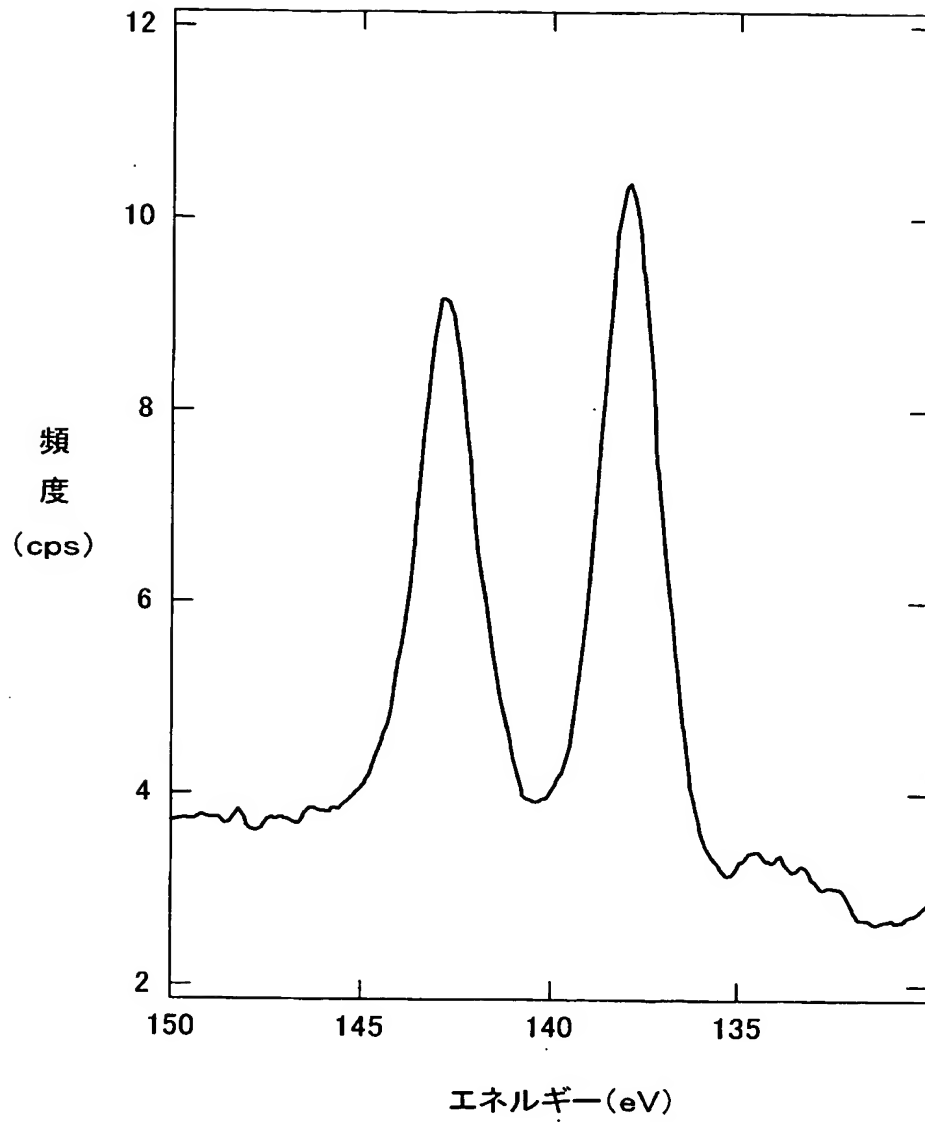
【図 1 9】

(図 1 9)



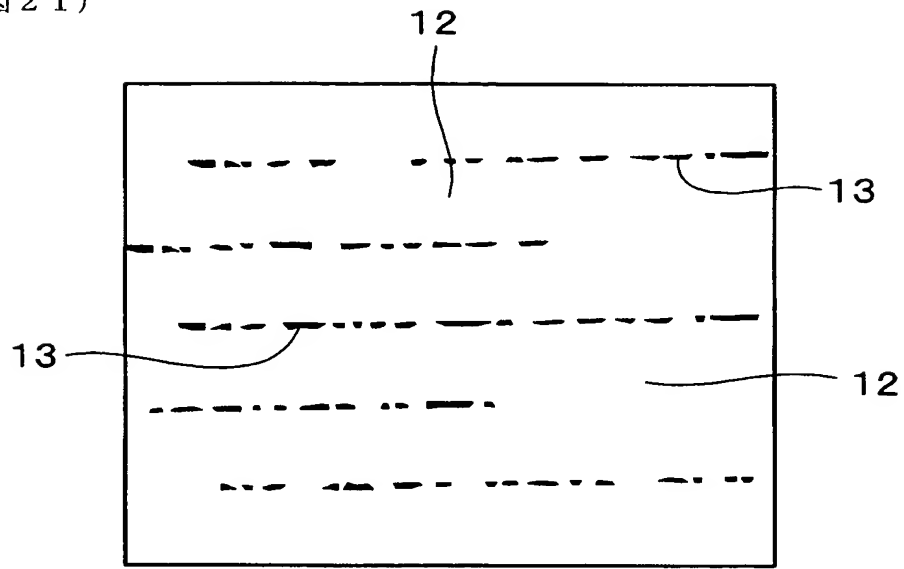
【図 20】

(図 20)



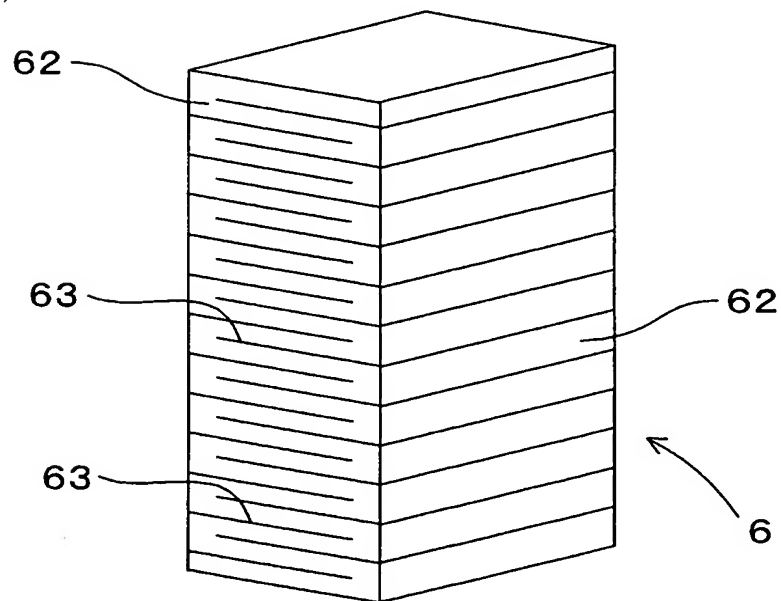
【図 21】

(図 21)



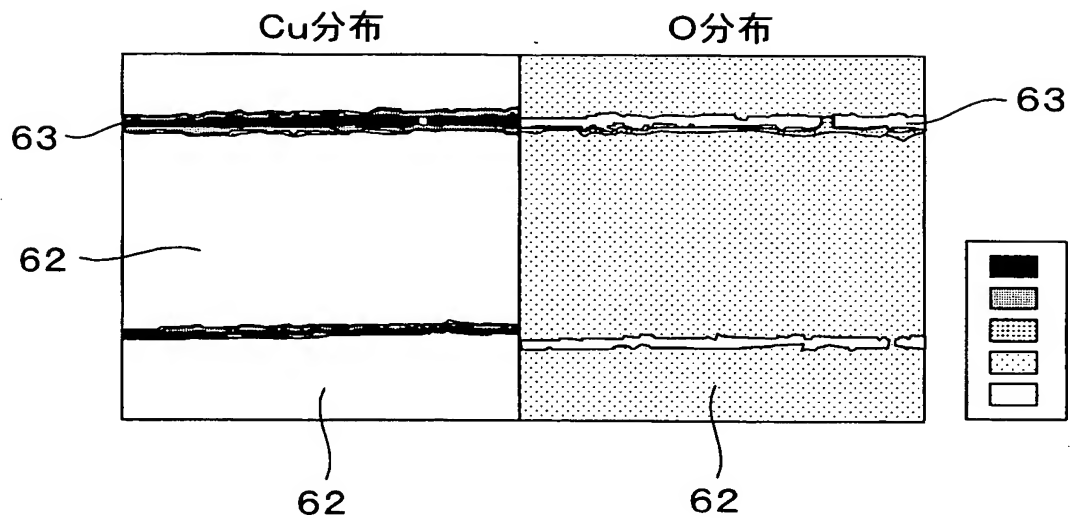
【図 22】

(図 22)



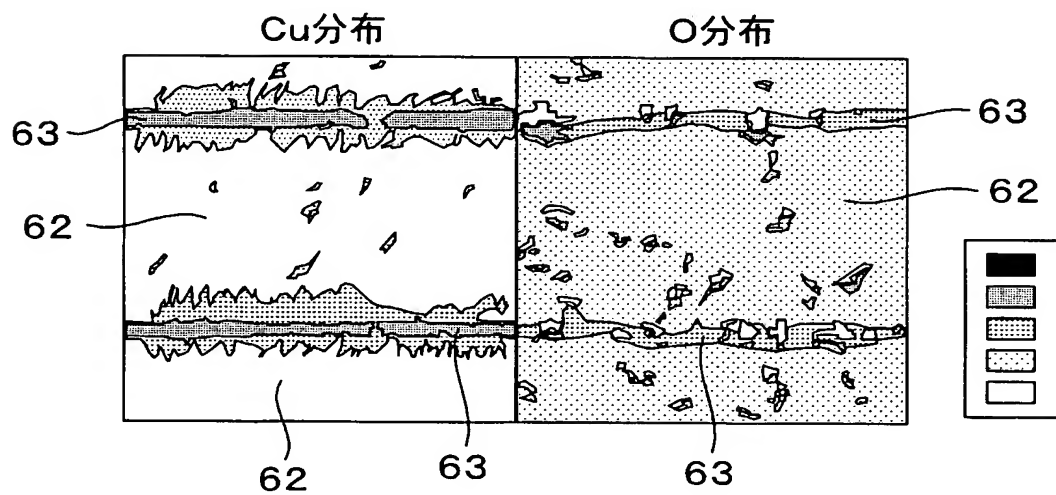
【図 2 3】

(図 2 3)



【図 2 4】

(図 2 4)



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 デラミネーションがなく、高品質な積層型誘電素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 誘電セラミック層 1 2 と卑金属電極層 1 3 とを交互に積層した積層型誘電素子 1 を製造する方法である。セラミックグリーンシートの少なくとも一方の面に、卑金属電極用ペースト材料を塗布する電極印刷工程と、セラミックグリーンシートを積層し圧着して積層体を作製する圧着工程と、積層体を脱脂する脱脂工程と、積層体を雰囲気ガスの流通下にて加熱し、卑金属電極用ペースト材料を還元して卑金属電極層とする電極還元工程と、積層体を焼成する焼成工程とを有する。上記電極還元工程においては、上記卑金属電極層中に含まれる卑金属酸化物の残存量が 2 0 w t % 以下で、かつ上記セラミック材料から遊離する金属の量が、上記卑金属電極層の表面から 5 0 0 0 Å 以内において 3 0 a t o m i c % 以下となるように上記卑金属電極用ペースト材料を還元する。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 3 5 5 4 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 2 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地

氏 名

株式会社デンソー

特願 2 0 0 3 - 3 5 5 4 4 4

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 6 9 5 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年    8 月    7 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住    所

愛 知 県 西 尾 市 下 羽 角 町 岩 谷 1 4 番 地

氏    名

株 式 会 社 日 本 自 動 車 部 品 総 合 研 究 所